

SÉRIE E
N° D'ODRE: 119

N° d'enregistrement au C.N.R.S.
A. O. - 3821

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Léon AVÉDIKIAN

Licencié ès-Sciences

Ingénieur - Chimiste - E. N. S. C. C.

DÉTERMINATION CALORIMÉTRIQUE DES ENTHALPIES ET ENTROPIES
DE DISSOCIATION DE QUELQUES ACIDES EN MILIEU
AQUEUX ET HYDROORGANIQUE

Soutenue le

1970 devant la commission d'examen

M. A. KERGOMARD

Président

M^{lle} M.-L. DONDON

M. A. VIALARD

M. M. LAFFITTE

M. H. KEHIAIAN

Membres du Jury



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548607_0008

SÉRIE E

N° D'ODRE: 119

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

A. O. - 3821

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Léon AVÉDIKIAN

Licencié ès-Sciences

Ingénieur - Chimiste - E. N. S. C. C.

DÉTERMINATION CALORIMÉTRIQUE DES ENTHALPIES ET ENTROPIES
DE DISSOCIATION DE QUELQUES ACIDES EN MILIEU
AQUEUX ET HYDROORGANIQUE

Soutenue le

1970 devant la commission d'examen

M. A. KERGOMARD

Président

M^{lle} M.-L. DONDON

M. A. VIALARD

M. M. LAFFITTE

M. H. KEHIAIAN

} *Membres du Jury*

SÉRIE E
N° D'ORDRE: 119
N° d'attribution au C.A.R.S.
A.O. - 3821

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Léon VÉDIKIAN
- Sciences
Ingenieur - E. I. C. C.



DÉTERMINATION CALORIMÉTRIQUE DES ENTHALPIES ET ENTROPIES
DE DISSOCIATION DE QUELQUES ACIDES EN MILIEU
AQUEUX ET HYDROORGANIQUE

1970 devant la commission d'examen

Soutenue le

Président	M. A. KERGOUMARD
Membres du jury	M ^{me} M.-L. DONDON
	M. A. VIALARD
	M. M. LAFITTE
	M. H. KERNIAN

ACADEMIE DE CLERMONT-FERRAND

FACULTE DES SCIENCES

Doyen par interim : M. KOHLMULLER Robert

Assesseur : M. RAOULT Gaston

- PROFESSEURS -

M. RAMBAUD René	Chimie
M. BLANC Eugène	Mathématiques Pures
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES	Minéralogie
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale
M. RAOULT Gaston	Physique
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M. AVAN Jean-Louis	Physique Expérimentale
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures
Mlle BERTHET Ginette	Physique
M. LOISEAU Jean	Botanique
M. COMBE René	Physique
M. DE PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique
M. DELOST Paul	Physiologie Animale
M. VIALARD André	Chimie
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre
M. COMBE Jean	Physique
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées
M. L'HERITIER Philippe	Génétique
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. BERNARD Maurice	Physique
M. JOYON Louis	Zoologie I.U.T.

- PROFESSEURS SANS CHAIRE -

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BATHIER Marcel	Physique
Mlle DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M. THOMAS Jean	Physique
M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. ROCHE Jean	Physique I.U.T.

- MAITRES DE CONFERENCES -

M. SOULAGE René	Géophysique Générale
M. DUFAURE Jean-Pierre	Zoologie
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. COURDUROUX Jean-Claude	Botanique
M. GRAIN Jean	Zoologie
Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Animale
M. LE THAN PHONG	Mathématiques Pures
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. VELLEGE Georges	Psycho-Physiologie
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M. LEMAIRE Jacques	Chimie
M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M. CADORET Robert	Physique
M. LE MEN Jean-François	Physique
M. GAGNY Claude	Géologie
M. LEVY Philippe	Génie Electrique - I.U.T. - MONTLUCON
M. PRORIOLE Joseph	Génie Mécanique - I.U.T. - MONTLUCON

M. ROCHE Guy
M. GUILLOT Albert
M. NIGOND

Génie Electrique - I.U.T. - MONTLUCON
Biologie Appliquée - I.U.T. - CLERMONT-Fd
Agronomie - I.U.T. - CLERMONT-Fd

- CHARGES D'ENSEIGNEMENT -

M. COFFI N'KETSIA Barben Jean	Mathématiques Pures
M. AUSLENDER Alfred	Mathématiques Appliquées
M. FANGUIN René	Physique I.U.T.
M. LETAC	Informatique - I.U.T. - CLERMONT-FD

- ATTACHEE PRINCIPALE -

Mme CHOPART Marie-Louise

En nous accueillant dans le Laboratoire de Chimie Générale, Mademoiselle M.L. DONDON nous a permis d'entreprendre cette étude. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous prions Monsieur le Professeur A. KERGMARD qui nous fait l'honneur de présider le Jury de bien vouloir accepter l'expression de notre reconnaissance.

Nous remercions bien vivement Monsieur le Professeur A.VIALLARD d'avoir accepté de lire et critiquer ce travail et de participer au Jury.

Que Monsieur le Professeur M. LAFFITTE, Directeur du Centre de Recherches de Microcalorimétrie et de Thermochimie de Marseille, soit assuré de toute notre reconnaissance pour avoir examiné notre travail et pour l'honneur qu'il nous fait de participer au Jury.

Nous tenons à remercier très sincèrement le Docteur H. KEHIAIAN de l'Institut de Chimie-Physique de l'Académie Polonaise des Sciences de Varsovie, de l'honneur et de l'amitié qu'il nous témoigne en se joignant aux membres du Jury.

Nous remercions également tous nos camarades de la Faculté avec lesquels nous avons eu le plaisir de collaborer.

[illegible]

	Pages
INTRODUCTION	1
<u>PREMIERE PARTIE</u> : Méthode et renseignements expérimentaux	3
LA METHODE DE DOSAGE CALORIMETRIQUE	4
- Principe de la mesure des variations de température	5
- Principe de la détermination des quantités de chaleur	7
- Description de l'appareillage	8
- Mode opératoire	10
- Discussion de la technique utilisée	12
PRODUITS - SOLUTIONS - CONDITIONS EXPERIMENTALES	14
<u>DEUXIEME PARTIE</u> : Résultats et discussions	16
DEFINITIONS ET SIGNIFICATIONS DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES UTILISEES	17
- Notations	17
- Enthalpie de neutralisation	19
- Enthalpie de dissociation	20
- Entropie de dissociation	20
- Signification des enthalpies de dissociation	21
- Signification des entropies de dissociation	24
- Etude de l'influence des substituants sur l'enthalpie et l'entropie de dissociation en solution aqueuse	25
- Etude de l'influence du solvant sur l'enthalpie et l'entropie de dissociation d'un acide	29

LA DISSOCIATION DE L'EAU	32
- Enthalpie de dissociation de l'eau en milieu purement aqueux	32
- Dissociation de l'eau en milieu hydroorganique	38
INFLUENCE DES SUBSTITUANTS SUR L'ENTHALPIE ET L'ENTROPIE DE DISSOCIATION EN MILIEU AQUEUX	45
- Acides acétiques et propioniques halogénés	45
- Amino acides	53
INFLUENCE DU SOLVANT SUR L'ENTHALPIE ET L'ENTROPIE DE DISSOCIATION D'UN ACIDE	58
- Les milieux eau-méthanol	59
- Les milieux eau-éthanol	66
- Les milieux eau-acétone	74
- Les milieux eau-propanol	81
- Les milieux eau-dioxanne	81
- Relation entre la structure du solvant et son influence sur les grandeurs de dissociation	90
- Cinétique des réactions acide-base	98
C O N C L U S I O N	99
B I B L I O G R A P H I E	101

T A B L E S

COURBES et FIGURES .-

Pages

1 - Schéma du pont de Wheatstone	6
2 - Variation de la tension de déséquilibre du pont de Wheatstone en fonction de la température	6
3 - Schéma de l'appareillage	9
4 - Variation de la tension de déséquilibre du pont en fonction du temps : différents types de courbes obtenues aux cours des expériences	9
5 - Variation de l'enthalpie de dissociation de l'eau en fonction de la fraction molaire en solvant organique	43
6 - Variation de l'entropie de dissociation de l'eau en fonction de la fraction molaire en solvant organique	44
7 - Relation entre la polarité des substituants halogénés (σ^*) et $\delta_R \Delta H_{d,int}^\ominus$	52
8 - Variation de l'enthalpie de dissociation des acides acétique et benzoïque en fonction de la fraction molaire en méthanol dans le solvant	62
9 - Variation de l'entropie de dissociation des acides acétique et benzoïque en fonction de la fraction molaire en méthanol dans le solvant	63

10	- Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-méthanol	64
11	- Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-méthanol	65
12	- Variation de l'enthalpie de dissociation des acides acétique et benzoïque en fonction de la fraction molaire en éthanol dans le solvant	69
13	- Variation de l'entropie de dissociation des acides acétique et benzoïque en fonction de la fraction molaire en éthanol dans le solvant	70
14	- Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-éthanol	71
15	- Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-éthanol	72
16	- Variation de l'enthalpie de dissociation des acides acétique et benzoïque en fonction de la fraction molaire en acétone dans le solvant	77
17	- Variation de l'entropie de dissociation des acides acétique et benzoïque en fonction de la fraction molaire en acétone dans le solvant	78
18	- Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-acétone	79

19	- Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-acétone	80
20	- Variation de l'enthalpie de dissociation de l'acide acétique en fonction de la fraction molaire en propanol dans le solvant	83
21	- Variation de l'entropie de dissociation de l'acide acétique en fonction de la fraction molaire en propanol dans le solvant	84
22	- Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-propanol	85
23	- Variation de l'enthalpie de dissociation de l'acide acétique en fonction de la fraction molaire en dioxanne dans le solvant	87
24	- Variation de l'entropie de dissociation de l'acide acétique en fonction de la fraction molaire en dioxanne dans le solvant	88
25	- Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-dioxanne	89
26	- Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation des acides acétique et benzoïque dans les solvants mixtes considérés	92
27	- Contributions enthalpique et entropique à la différence entre les variations des enthalpies libres de dissociation des acides acétique et benzoïque en milieu eau-méthanol	94

- 28 - Contributions enthalpique et entropique à la différence
entre les variations des enthalpies libres de dissocia-
tion des acides acétique et benzoïque en milieu eau-éthanol 95
- 29 - Contributions enthalpique et entropique à la différence
entre les variations des enthalpies libres de dissocia-
tion des acides acétique et benzoïque en milieu eau-acétone 96
- 30 - Contributions enthalpique et entropique à la différence
entre les variations des enthalpies libres de dissocia-
tion des acides acétique et benzoïque dans les solvants
mixtes considérés 97

T A B L E A U X .-

Pages

I -	Enthalpies de dissociation de l'eau, à 298 K	34
II -	Enthalpies de neutralisation des acides chlorhydrique et perchlorique, à 298 K	36
III -	Grandeurs relatives à la dissociation de l'eau, à 298 K, en milieu eau-méthanol	40
IV -	Grandeurs relatives à la dissociation de l'eau, à 298 K, en milieu eau-éthanol	41
V -	Grandeurs relatives à la dissociation de l'eau, à 298 K, en milieu eau-acétone	42
VI -	Grandeurs relatives à la dissociation de quelques acides acétiques et propioniques halogénés en solution aqueuse, à 298 K	46
VII -	Comparaison des résultats obtenus pour la dissociation des acides halogénés à ceux trouvés dans la littérature (T = 298 K)	47
VIII -	Grandeurs relatives à la dissociation de quelques acides acétiques et propioniques halogénés en solution aqueuse, à 298 K	48
IX -	Comparaison des contributions enthalpique et entropique aux variations en fonction des substituants des enthalpies libres normales de dissociation des acides halogénés en solution aqueuse	50

X	-	Grandeurs relatives à la dissociation de quelques amino acides en solution aqueuse, à 298 K	54
XI	-	Comparaison des résultats obtenus pour la dissociation des amino acides à ceux trouvés dans la littérature (T = 298 K)	55
XII	-	Grandeurs relatives à la dissociation de quelques amino acides en solution aqueuse, à 298 K	56
XIII	-	Grandeurs thermodynamiques de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-méthanol, à 298 K	60
XIV	-	Grandeurs thermodynamiques de dissociation de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-méthanol, à 298 K	61
XV	-	Grandeurs thermodynamiques de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-éthanol, à 298 K	67
XVI	-	Grandeurs thermodynamiques de dissociation de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-éthanol, à 298 K	68
XVII	-	Grandeurs thermodynamiques de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-acétone, à 298 K	75
XVIII	-	Grandeurs thermodynamiques de dissociation de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-acétone, à 298 K	76
XIX	-	Grandeurs thermodynamiques de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-propanol, à 298 K	82
XX	-	Grandeurs thermodynamiques de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-dioxanne, à 298 K	86

I N T R O D U C T I O N

L'étude des réactions de dissociation des acides ou des bases faibles a été et est encore l'objet de multiples travaux. C'est la préoccupation principale du laboratoire dont nous faisons partie. Certains chercheurs déterminent les enthalpies libres de dissociation de séries homologues d'acides ou de bases en milieu purement aqueux; d'autres étudient l'influence de la nature du solvant sur la constante de dissociation de ces acides ou bases. Souvent, les solvants utilisés sont des mélanges hydroorganiques.

L'interprétation des résultats obtenus est souvent délicate; l'enthalpie libre de dissociation est la somme de deux termes faisant intervenir les fonctions thermodynamiques : enthalpie et entropie de dissociation. Nous avons pensé que la connaissance de ces deux grandeurs pourrait apporter de précieux renseignements et permettre de mieux expliquer les phénomènes observés.

Dans la littérature chimique, on trouve très peu de résultats concernant les enthalpies et entropies de dissociation. Il est possible de déterminer ces grandeurs soit à partir de l'étude des enthalpies libres de dissociation en fonction de la température, soit par mesure directe de l'enthalpie de dissociation à une température donnée. Dans le premier cas, les constantes de dissociation aux différentes températures doivent être connues avec une grande précision. Dans le second cas, on utilise une méthode calorimétrique qui conduit directement aux valeurs de l'enthalpie de dissociation.

Depuis quelques années, ce moyen d'accéder aux grandeurs thermodynamiques de dissociation est de plus en plus utilisé. Il simplifie la partie expérimentale dès le moment où la méthode calorimétrique est au point. Il est rare, en effet, en calorimétrie, de trouver un appareil commercial parfaitement adapté aux mesures que l'on désire effectuer. Souvent, il faut ou modifier le dispositif offert par le constructeur, ou construire un ensemble entièrement nouveau.

Nous nous sommes proposé de calculer des enthalpies de dissociation à partir de mesures calorimétriques et d'en déduire les entropies correspondantes. Le travail que nous présentons est le résultat de ces recherches.

La première partie de notre texte décrit la méthode calorimétrique et précise la raison de son choix. La seconde partie est consacrée à l'exposé et à la discussion des résultats obtenus. Nous précisons d'abord les définitions et significations des grandeurs thermodynamiques dont nous parlerons. Nous étudions ensuite successivement la dissociation de l'eau en milieu aqueux et hydroorganique, les effets de substituants en milieu aqueux, les effets de solvant en milieu hydroorganique.

Certains résultats ont déjà fait l'objet de publications (1 à 3).

°
° °

P R E M I E R E P A R T I E

M E T H O D E e t R E N S E I G N E M E N T S E X P E R I M E N T A U X

LA METHODE de DOSAGE CALORIMETRIQUE

La plupart des réactions chimiques s'accompagnent d'un effet thermique. La variation de température du milieu réactionnel révèle l'évolution d'une réaction. Dès 1913 (4), on contrôle ainsi le dosage des acides. En 1922, DUTOIT et GROBET (5) utilisent une méthode calorimétrique, non seulement pour des dosages acide-base, mais encore pour l'étude de réactions en milieu hétérogène et celle de la formation des complexes. Citons encore les travaux de MONDAIN-MONVAL et PARIS (6 à 12).

La technique évolue; notamment, avec l'emploi des thermistances, celle de la détermination des variations de température. En 1953, LINDE, ROGERS et HUME (13) publient une étude, complète sur le plan bibliographique, des méthodes calorimétriques et de leurs applications. Dans le même esprit, plus récemment, JORDAN (14-15), ZENCHELSKY (16), HARMELIN (17) définissent une méthode appelée par eux "Thermometric titration".

Enfin, parmi les publications d'intérêt général, signalons celle de WADSO (18) consacrée au calorimètre L.K.B. 8700; celles de WILHOIT (19) qui passe en revue les différentes méthodes calorimétriques; celle de BOUCHER (20) qui concerne la théorie et les applications des thermistances; celle de RONDEAU (21) où l'on trouve un très bon historique de la méthode "thermometric titration" dont il donne des applications analytiques.

Le principe de cette méthode, que nous appelons dosage calorimétrique, est le suivant :

- On enregistre, en fonction du temps, les variations de la température d'une solution placée dans une enceinte adiabatique, cela avant, pendant et après la réaction. On utilise un dispositif adéquat pour ajouter à débit constant l'un des réactifs. Les variations de température se traduisent par des variations de tension de déséquilibre d'un pont de Wheatstone dont l'un des bras est une thermistance plongeant dans la solution. On mesure la tension de déséquilibre avec un potentiomètre enregistreur.

PRINCIPE de la MESURE des VARIATIONS de TEMPERATURE .-

Nous schématisons (figure 1) le pont de Wheatstone que nous utilisons.

Si $V = V_A - V_B$ est la tension d'alimentation du pont

$v = V_C - V_D$ est la tension de déséquilibre

on démontre que :

$$v = V \left[\frac{R_2}{R_2 + R_3} - \frac{R_1}{R_1 + R_4} \right]$$

R_2 et R_4 sont des résistances fixes

R_1 est une résistance variable

R_3 est la thermistance qui plonge dans la solution d'un des réactifs placée dans une enceinte adiabatique.

Quand on ajoute le second réactif, la réaction a lieu. La variation de température entraîne une variation de la valeur ohmique de la thermistance R_3 : v varie.

L'expression de R , valeur ohmique de la thermistance en fonction de T est :

$$R = R_0 e^{B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)}$$

R_0 est la valeur ohmique de la thermistance à la température T_0 K

B est une constante qui caractérise le matériau dont est constitué la thermistance.

Supposons que T et $T + \Delta T$ soient respectivement les températures de la solution avant et après la réaction. On démontre que la variation Δv de la tension de déséquilibre du pont est égale à :

$$\Delta v = V \left[\frac{1}{1 + k e^{\frac{B}{T + \Delta T}}} - \frac{1}{1 + k e^{\frac{B}{T}}} \right]$$

$$\text{où } k = \frac{R_0}{R_2} e^{-\frac{B}{T_0}}$$

Par conséquent $\Delta v = f(\Delta T, T, B, R_0, V)$

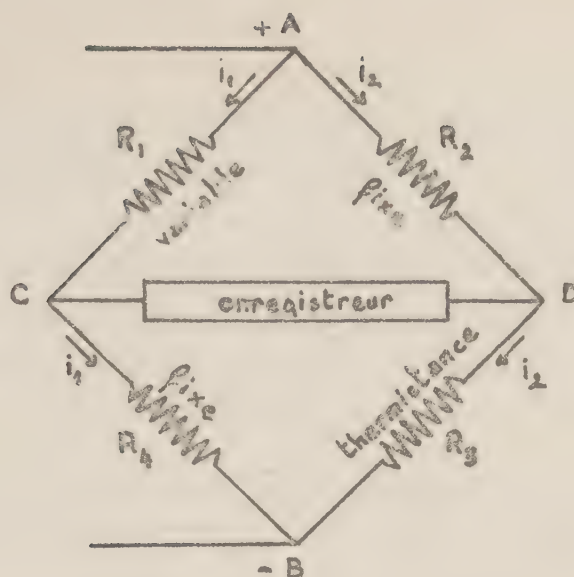
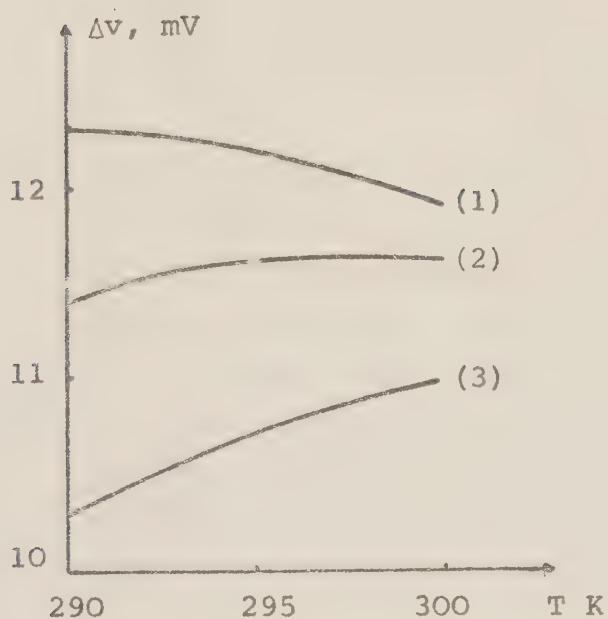


FIGURE 1 : Schéma du pont de Wheatstone



$$\Delta v = f(T) \text{ pour } \Delta T = 1$$

$$(1) R_{25} = 2250 \, \Omega$$

$$(2) R_{25} = 3000 \, \Omega$$

$$(3) R_{25} = 3900 \, \Omega$$

FIGURE 2 : Variation de la tension de déséquilibre du pont de Wheatstone en fonction de la température

Examinons tout d'abord la variation de ΔV en fonction de ΔT en considérant que tous les autres termes restent constants. Si ΔT et ΔV sont respectivement petits devant T et V , on montre que ΔV varie linéairement en fonction de ΔT . En attribuant leurs valeurs aux différents termes, il est possible de calculer, suivant l'écart de température mesuré, l'erreur commise en considérant la variation comme linéaire. Dans notre étude, l'erreur reste inférieure au millièème pour une variation de température d'un degré.

Supposons maintenant que T est la seule variable. On montre que les courbes $\Delta V = f(T)$ présentent un maximum. La valeur de T correspondant à ce maximum est fonction de k . Nous avons représenté (figure 2) ΔV en fonction de T dans un domaine restreint de température et pour un type de thermistance utilisé ($B = 3200$; $R_2 = 2000$). Nous voyons que si ΔV varie sensiblement dans certains cas, pour une même variation de température, avec la température initiale de la solution, dans d'autres cas ses variations sont négligeables. Il est donc intéressant de choisir les thermistances de telle sorte que ΔV soit le moins possible influencé par T . Cela montre la nécessité d'effectuer les mesures toujours à la même température même si le phénomène thermique étudié était indépendant de la température.

Enfin ΔV est directement proportionnel à V . Dans les cas de faibles variations de température, c'est-à-dire quand ΔV est petit, on peut penser que l'augmentation de la tension d'alimentation du pont augmentera la précision des mesures. Mais on est alors rapidement limité par l'apparition de "bruits" qui précède généralement le moment où l'énergie mise en jeu par effet joule dans la thermistance devient gênante. D'après les renseignements fournis par les fabricants de thermistances, il ne semble pas que la valeur de la constante de dissipation thermique qu'ils précisent puisse servir de base au calcul de l'intensité limite à admettre dans le circuit de la thermistance pour que l'erreur due à cet effet joule soit négligeable.

PRINCIPE de la DETERMINATION des QUANTITES de CHALEUR .-

Nous avons établi que la tension ΔV est proportionnelle à la variation de température ΔT du milieu réactionnel. ΔT est proportionnelle à la quantité de chaleur mise en jeu, Q : ΔV varie linéairement en fonction de Q .

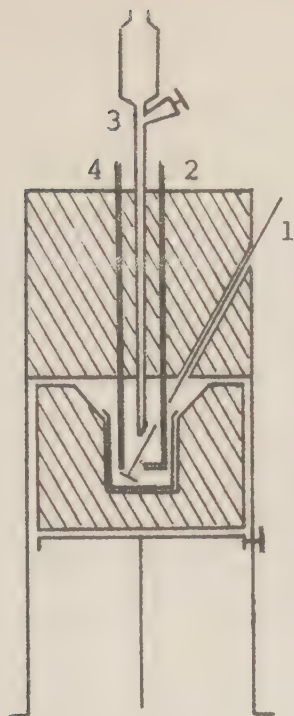
Pour déduire Q de Δv il suffit d'étalonner le dispositif utilisé, c'est-à-dire de mettre en jeu des quantités de chaleur Q connues et de noter les valeurs correspondantes de Δv . Il semble indispensable que l'énergie mise en jeu produise, dans le même intervalle de temps, la même élévation de température du milieu que la réaction étudiée

DESCRIPTION de l'APPAREILLAGE .-

Nous nous sommes inspiré du dispositif calorimétrique du "Titra Thermo Mat" fourni par la Maison Aminco. Le calorimètre adiabatique est constitué par une tour métallique remplie d'un isolant thermique. La partie inférieure peut coulisser verticalement; elle abrite le bécher qui contient la solution. La partie supérieure, fixe, maintient en place une résistance chauffante, la thermistance, une burette et un agitateur (figure 3).

Le pont de Wheatstone est alimenté par une pile Mallory au mercure, donnant une tension de 1,35 V. Nous avons utilisé au début de notre travail des thermistances CICE type CS et par la suite des thermistances Ysi dont la valeur ohmique à 25°C est de l'ordre de 3000 Ω . L'appareil enregistreur est, soit un potentiomètre Sargent modèle M.R., soit un potentiomètre Tacussel type L.C.1. Ces deux potentiomètres ont une gamme de mesure 1,25 mV. Pour cette variation de tension, le déplacement de l'aiguille indicatrice est de 25 cm. L'agitateur a une vitesse de rotation constante de l'ordre de 1800 tours par minute. Nous avons eu quelques difficultés pour trouver un dispositif efficace permettant d'introduire le réactif, en l'occurrence une solution de soude 2 à 3 M, sous débit constant. Nous avons finalement adopté un long tube capillaire surmonté d'un réservoir relativement large, avec robinet en téflon : par simple gravité, le débit de ces burettes est constant et de l'ordre de 0,2 à 0,4 cm³ par minute.

Nous procédons à un étalonnage électrique par effet joule. La résistance chauffante est de 4 à 5 Ω . La tension d'alimentation du circuit est fournie par une batterie d'accumulateurs au plomb. Les tensions aux bornes d'une résistance connue, en série dans le circuit principal, sont mesurées à l'aide d'un pH-millivoltmètre Radiometer 4. Elles permettent de calculer l'intensité du courant qui parcourt la résistance chauffante. Les temps de passage du courant dans cette résistance sont déterminés grâce à un chronomètre électronique Tacussel type CE 4.



- (1) agitateur (2) résistance r (3) burette
(4) thermistance

FIGURE 3 : Schéma de l'appareillage

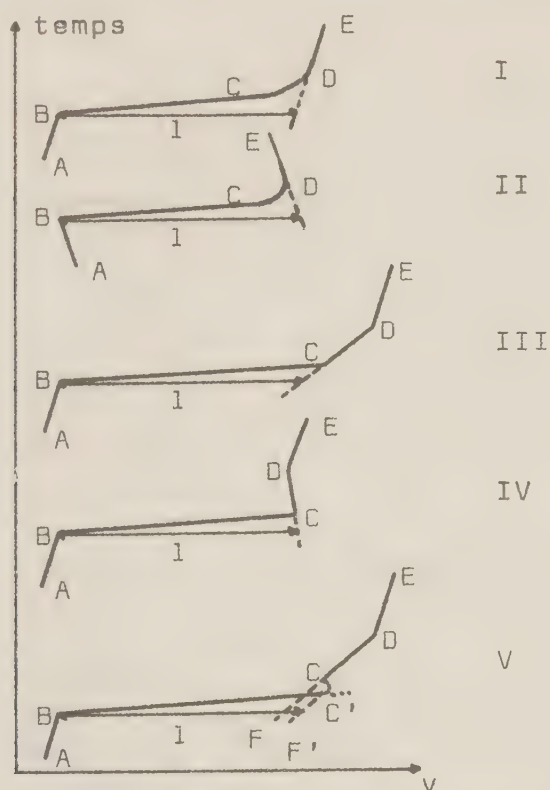


FIGURE 4 : Variation de la tension de déséquilibre du pont en fonction du temps : différents types de courbes obtenues au cours des expériences

MODE OPERATOIRE .-

Pour toutes les mesures, nous enregistrons la courbe de variation de v en fonction du temps, avant, pendant et après la mise en jeu de la quantité de chaleur que nous voulons déterminer. La variation de v est proportionnelle à la variation de température de 20 cm^3 de solvant ou de solution (environ $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). On ajoute, pour déterminer les enthalpies de neutralisation, moins de $0,1 \text{ cm}^3$ d'une solution de soude 2 à 3 M, préparée avec le même solvant que la solution d'acide. On montre, comme on pouvait le prévoir, que l'addition de soude ne modifie pratiquement pas la masse en eau de la solution.

Nous avons représenté, figure 4, quelques types de courbes que nous avons obtenues. Les segments de droites AB correspondent à l'évolution de la température avant la réaction (ou le chauffage) : elle est due à l'agitation et aux échanges thermiques entre la solution, le bécher, l'isolant thermique. Elle n'est pas gênante si elle est linéaire en fonction du temps. Les segments de droites DE s'expliquent de la même façon, après la réaction (ou l'arrêt du chauffage).

Dans nos premiers essais, les courbes d'étalonnage étaient du type I (ou II). Quand on arrêta le passage du courant, toute l'énergie due à l'effet joule n'était pas encore dissipée au sein du liquide; la température continuait à augmenter (portion CD, non linéaire). En modifiant la résistance chauffante, c'est-à-dire en plaçant le fil résistant enrobé d'un isolant électrique très mince à l'extérieur d'un petit tube de verre servant de support et non plus à l'intérieur, on supprime pratiquement cette inertie thermique. Les courbes d'étalonnages sont alors non seulement comparables mais aussi identiques aux courbes de neutralisation du type III, par exemple, que nous obtenons.

Pendant l'addition de soude, la température augmente d'abord rapidement (portion BC) : l'effet thermique est dû à la neutralisation et à la dilution de la soude, éventuellement à la différence de température entre les deux réactifs, ce que l'on peut facilement éviter. La durée de la neutralisation est fonction du débit en soude : elle est de l'ordre de 15 secondes. Puis la température augmente plus lentement (portion CD) : l'effet thermique est dû à la dilution de la soude (et éventuellement à la différence de température entre les deux réactifs). En D on arrête l'addition de soude.

Le type IV correspond au cas où la température de la solution de soude ajoutée est inférieure à celle de la solution acide.

Dans tous ces cas, la longueur l déterminée graphiquement correspond uniquement à la quantité de chaleur mise en jeu, soit par effet joule, soit par la réaction de neutralisation. La détermination graphique de l permet directement d'éliminer l'influence des phénomènes secondaires : agitation, fuites thermiques, dilution, différence de température entre les réactifs, etc... Nous l'avons vérifié en mesurant dans des conditions différentes une même chaleur de réaction : la longueur l déterminée graphiquement est toujours la même.

Au cours de nos premières expériences, en milieu aqueux, nous obtenions généralement des courbes de neutralisation du type V. Nous avons constaté que le passage des solutions aqueuses aux solutions hydroorganiques accentuait considérablement l'irrégularité constatée en CC'. Il devenait impossible de déterminer la longueur l . JORDAN et ALLEMAN (14) signalaient, en milieu aqueux, une anomalie comparable et l'attribuaient à la thermistance elle-même.

Nous avons proposé une explication différente : Malgré une agitation efficace on peut concevoir une légère surchauffe de la solution par rapport au bécher. La thermistance indique la température de la solution qui diminue jusqu'à l'équilibre thermique, atteint en quelques secondes. Nous utilisons un bécher en "Pyrex" dont la masse en eau était approximativement 4 g, soit $1/5$ de la masse en eau de 20 cm^3 d'une solution aqueuse, ou $2/5$ de la masse en eau de 20 cm^3 d'une solution riche en solvant organique, puisque les chaleurs massiques des solvants organiques sont inférieures à celle de l'eau.

Ces rapports montrent que, pour une même élévation de température, la surchauffe est plus importante dans le cas de solutions riches en solvant organique que dans le cas de solutions aqueuses. Le déséquilibre thermique entre le bécher et la solution hydroorganique est accentué. Pour remédier à ces inconvénients, nous avons essayé plusieurs récipients dont la masse en eau était aussi faible que possible. Nous avons finalement choisi un récipient en polyamide (masse 2 g environ; chaleur massique: $0,43\text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Nous obtenons alors des courbes de neutralisation du type III. L'hypothèse que nous proposons semble se vérifier : elle est actuellement admise par JORDAN (22).

DISCUSSION de la TECHNIQUE UTILISEE .-

La précision des mesures est principalement limitée par la détermination graphique de la longueur l . Suivant les essais, l varie de 10 à 20 cm et ne peut être appréciée qu'à 0,5 mm près: Les quantités de chaleur, de l'ordre d'une calorie, sont déterminées avec une précision d'environ 0,5 %. Nous constatons que la reproductibilité des mesures est effectivement de cet ordre de grandeur pour les réactions de neutralisation; qu'elle est généralement meilleure pour les étalonnages: souvent de 0,1 à 0,2 %.

L'étalonnage d'un dispositif calorimétrique pour l'étude des solutions peut s'effectuer de différentes façons. La source d'énergie peut être l'effet joule ou une réaction chimique. GUNN (23) discute les méthodes d'étalonnage par réactions chimiques. Il retient, soit la réaction de neutralisation de l'acide sulfurique par la soude, soit celle du trishydroxyméthyl amino méthane avec l'acide chlorhydrique.

Il nous paraît délicat d'utiliser comme étalon, pour des raisons que nous verrons ultérieurement, la chaleur de neutralisation d'un acide par une base. La chaleur de réaction du trishydroxyméthyl aminométhane (Tris ou Tham) avec une solution d'acide chlorhydrique 0,100 M est parfaitement connue. Les résultats obtenus par différents auteurs montrent que cette réaction convient parfaitement pour l'étalonnage de certains types de calorimètre (bris d'ampoules scellées). Nous ne pourrions l'utiliser sans modifier notre appareillage.

Pour ces raisons nous choisissons un étalonnage par effet joule. C'est un procédé souple qui permet facilement de mettre en jeu, en un temps donné, une énergie égale à celle émise par la réaction étudiée. La valeur de la résistance chauffante, de l'intensité et du temps de passage du courant sont connues avec une précision supérieure au millième.

Des auteurs signalent souvent que les thermistances ne sont pas fidèles. Pour éviter les inconvénients qui en résultent, ils étalonnent avant et après chaque essai. Nous n'avons, pour notre part, constaté aucune différence entre les indications d'une thermistance neuve et de la même thermistance après plusieurs semaines d'utilisation.

Certains auteurs (24 à 26) utilisent un dispositif calorimétrique différent du nôtre. Ils placent, dès le début, une ampoule scollée contenant l'un des réactifs, dans la solution de l'autre réactif. Pour déclencher la réaction, on brise l'ampoule à l'aide d'un agitateur. Ce procédé offre l'avantage d'avoir les deux réactifs exactement à la même température et d'être utilisable pour la mesure de chaleur de dissolution. Il présente, à notre avis, deux inconvénients : on doit calculer le terme correctif dû aux chaleurs de dilution; il est difficile, la neutralisation par exemple étant une réaction instantanée, d'étalonner dans des conditions identiques.

D'autres auteurs (27, 28) préfèrent utiliser une méthode différentielle. Ils mesurent la différence de température entre le milieu réactionnel et une solution témoin pour laquelle la solution d'un des réactifs est remplacée par de l'eau, ce qui permet d'éliminer les effets thermiques d'agitation et de dilution. Cette technique impose l'égalité rigoureuse des températures de l'eau et de la solution acide. Quelques heures sont généralement nécessaires pour atteindre un tel équilibre thermique. De plus, l'appareillage est relativement complexe, entre autres, le dispositif d'injection du réactif

La méthode que nous avons décrite et utilisée semble offrir certains avantages pour l'étude de réactions en solutions :

- La simplicité de l'appareillage utilisé
- La rapidité relative avec laquelle on peut effectuer une mesure
- Le fait qu'il n'est utile de connaître ni le titre, ni le volume de la solution de soude ajoutée
- La détermination graphique qui évite le calcul de termes correctifs relatifs aux dilutions
- La possibilité d'étalonner facilement dans des conditions identiques à celles de l'utilisation
- Le fait que la précision des résultats obtenus est satisfaisante et identique à celle atteinte en utilisant les autres méthodes.

PRODUITS - SOLUTIONS - CONDITIONS EXPERIMENTALES -----

La pureté des acides (dont la plupart sont des produits Fluka puriss) est vérifiée en mesurant leurs constantes physiques.

Toutes les solutions sont préparées avec de l'eau déminéralisée et des solvants organiques purifiés par distillation, et dont on a vérifié la conductance.

Les solutions de soude sont obtenues à partir de soude 1-1 filtrée sur verre fritté, en prenant les précautions d'usage pour éviter toute carbonatation.

Les solutions d'acides, environ décimolaires, sont dosées avec une solution de soude dont la molarité est déterminée par dosage avec une solution de phtalate acide de potassium préparée par pesée. Les solutions environ $5 \cdot 10^{-3}$ M d'acides sont obtenues par dilution.

Rappelons que les prises d'essais sont de 20 cm^3 . On y ajoute au cours de la mesure de $0,05$ à $0,1 \text{ cm}^3$ d'une solution de soude 2 à 3 M (Durée de l'écoulement de l'ordre de 20 secondes). Les solutions d'acides et de soude sont préparées avec le même solvant.

Chaque mesure est répétée 5 ou 6 fois au moins. Certaines des valeurs que nous proposons sont le résultat d'une trentaine d'essais effectués avec des solutions différentes et à plusieurs semaines d'intervalle.

Le dispositif calorimétrique est installé dans une pièce maintenue à la température constante de 25°C au demi-degré près. Les résultats expérimentaux et les valeurs que l'on en déduit, proposées dans la deuxième partie de ce travail, correspondent à la température de 298 K.

Nous considérons que les valeurs de ΔH_n déterminées à partir des solutions dont la concentration en acide est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ M sont égales

aux valeurs de $\Delta H_n^\oplus$. Nous justifions cette approximation par la suite (chapitre relatif à l'enthalpie de dissociation de l'eau).

- En milieu purement aqueux, nous avons déterminé les enthalpies de neutralisation par la soude des acides :

Chlorhydrique, perchlorique.

Acétique, fluoracétique, chloracétique, bromacétique, iodoacétique, dichloracétique.

Propionique, chloro-2 propionique, bromo-2 propionique, chloro-3 propionique, bromo-3 propionique, iodo-3 propionique, dichloro-2,2 propionique, dichloro-2,3 propionique, dibromo-2,3 propionique.

Amino-2 acétique (glycine), amino-3 propionique (β alanine), amino-4 butyrique, amino-5 valériannique, amino-2 propionique (α alanine), amino-2 butyrique, amino-2 valériannique, amino-2 isobutyrique, amino-2 isovalériannique (valine), méthyl amino-2 acétique (sarcosine), acétyl amino-2 acétique (acétyl glycine).

- En milieu hydroorganique (eau-méthanol, eau-éthanol, eau-acétone), nous avons déterminé les enthalpies de neutralisation des acides :

Chlorhydrique, perchlorique.

Acétique, benzoïque.

DEUXIEME PARTIE

RESULTATS et DISCUSSIONS

DEFINITIONS et SIGNIFICATIONS des GRANDEURS THERMODYNAMIQUES UTILISEES

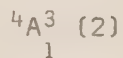
NOTATIONS .-

Nous désignerons par :

R	la constante des gaz
v	le coefficient stoechiométrique
w	la phase aqueuse
s	la phase solvant hydroorganique
x	la fraction molaire
c	la molarité
U	l'énergie interne
H	l'enthalpie
G	l'enthalpie libre
S	l'entropie
†	en exposant, l'état de référence gaz (fugacité = 1 atm)
⊖	en exposant, l'état de référence solution infiniment diluée
int	en indice, la contribution interne
ext	en indice, la contribution externe.

Nous utiliserons les notations préconisées et discutées par MOREL (29), dont nous rappelons ici l'essentiel.

- Place des indices et des exposants



Position 1 : nature de la réaction étudiée

par exemple n = neutralisation

d = dissociation

t = transfert

solv. = solvation

Position 2 : symbole de l'espèce concernée

Position 3 : états de référence. Echelles de concentration

Position 4 : phase ou solvant.

- Opérateurs

Le symbole Δ appliqué aux grandeurs thermodynamiques a la signification $\sum_i v_i$

$$\Delta H = \sum_i v_i \bar{H}_i$$

Rappelons que v , coefficient stoechiométrique, est positif pour les constituants de l'état final, négatif pour ceux de l'état initial.

Le symbole δ représente la différence entre deux grandeurs. Par exemple

$${}^s\delta A = {}^w\delta A = A - A_w$$

est la différence entre la grandeur A dans le solvant s et la même grandeur dans l'eau choisie comme solvant de référence. De la même façon :

$$\delta_R A(RH) = \delta_{R,R_0} A(RH) = A(RH) - A(R_0H)$$

- Grandeurs de transfert

$${}^s\delta A = A_t$$

Par exemple les enthalpie et entropie de transfert pour la dissociation d'un acide AH sont définies par les relations :

$${}^s\delta\Delta H_d^\ominus = \Delta H_t^\ominus = 2,303 RT \sum_i v_i h_t^\ominus(i)$$

$${}^s\delta\Delta S_d^\ominus = \Delta S_t^\ominus = 2,303 R \sum_i v_i s_t^\ominus(i)$$

où :

$$h_t^\ominus(i) = \frac{{}^s\delta H_1^\ominus}{2,303 RT} \quad \text{et} \quad s_t^\ominus(i) = \frac{{}^s\delta S_1^\ominus}{2,303 R}$$

sont les facteurs enthalpique et entropique de transfert de sorte que le facteur d'enthalpie libre de transfert $g_t^\ominus$ est :

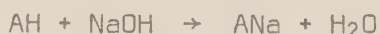
$$g_t^\ominus(i) = h_t^\ominus(i) - s_t^\ominus(i)$$

ENTHALPIE de NEUTRALISATION .-

En solution, la quantité de chaleur mise en jeu au cours d'une réaction de neutralisation acide-base, à une température et sous une pression données, est fonction de la concentration des réactifs. Nous désignerons par ΔH_n cette quantité de chaleur. Avec la convention de signe classique que nous adoptons, sa valeur est positive si la réaction est endothermique.

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques de réaction sont des fonctions de la concentration. Toute comparaison ultérieure de ces grandeurs suppose qu'elles se réfèrent à un même état. Il est habituel de choisir l'état "normal" comme état de référence : c'est l'état d'une solution idéale fictive dans laquelle, à une température donnée et sous une pression d'une atmosphère, chaque soluté est à la concentration et activité unité. Les grandeurs $\Delta G^\ominus$, $\Delta H^\ominus$ et $\Delta S^\ominus$ correspondent à l'état normal.

Nous devons déterminer les valeurs de $\Delta H_n^\ominus$ à partir des valeurs expérimentales de ΔH_n . Soit, dans un solvant s quelconque, la réaction



pour laquelle nous pouvons écrire

$$\Delta^s H_n = s^s_H(ANa) + s^s_H(H_2O) - s^s_H(AH) - s^s_H(NaOH)$$

En solution extrêmement diluée, chacune des enthalpies molaires partielles s^s_H tend vers une valeur finie $s^{s\infty}_H$ et par suite $\Delta^s H_n$ tend vers $\Delta^s H_n^\infty$. Il est possible de déterminer $\Delta^s H_n^\infty$ en extrapolant à concentration nulle les valeurs de $\Delta^s H_n$ obtenues à différentes concentrations. De plus, comme en solution extrêmement diluée, les termes d'excès qui contribuent aux valeurs des grandeurs thermodynamiques tendent vers zéro, on a :

$$\Delta^s H_n^\infty = \Delta^s H_n^\ominus$$

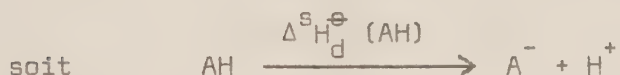
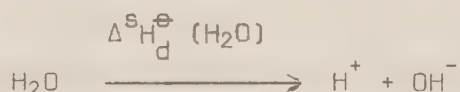
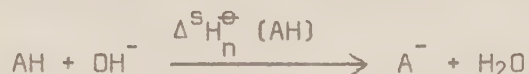
ENTHALPIE de DISSOCIATION .-

La mesure de l'enthalpie de neutralisation d'un acide fort, HCl par exemple, par une base forte, revient à la détermination de l'enthalpie de dissociation de l'eau.

$$\Delta^s H_n^{\ominus}(\text{HCl}) = - \Delta^s H_d^{\ominus}(\text{H}_2\text{O})$$

L'enthalpie de dissociation de l'eau permet de calculer l'enthalpie de dissociation d'un acide faible connaissant son enthalpie de neutralisation.

En effet :



$$\text{avec } \Delta^s H_d^{\ominus}(\text{AH}) = \Delta^s H_d^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta^s H_n^{\ominus}(\text{AH})$$

ENTROPIE de DISSOCIATION .-

L'enthalpie libre normale de dissociation est fonction des enthalpie et entropie correspondante

$$\Delta^s G_d^{\ominus, c}(\text{AH}) = \Delta^s H_d^{\ominus}(\text{AH}) - T \Delta^s S_d^{\ominus, c}(\text{AH})$$

On trouve dans la littérature les valeurs de $\Delta^s G_d^{\ominus, c}$ pour un nombre plus ou moins grand d'acides suivant les milieux considérés. La détermination expérimentale des enthalpies de dissociation de ces acides nous permet de calculer les valeurs de $\Delta^s S_d^{\ominus, c}$.

SIGNIFICATION des ENTHALPIES de DISSOCIATION .-

Par définition, à pression constante, $\Delta H^\ominus = \Delta U^\ominus + p\Delta V^\ominus$.

$p\Delta V^\ominus$ est négligeable pour une réaction en solution. Les quantités $\Delta H^\ominus$ et $\Delta U^\ominus$ peuvent alors pratiquement être utilisées l'une pour l'autre. Rappelons que

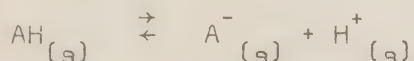
$$\Delta H = \sum_i \nu_i \bar{H}_i$$

D'une façon générale, les chaleurs de réactions correspondent aux variations d'énergie "interne" des particules prenant part à la réaction et aux variations d'énergie d'interaction des particules présentes dans le milieu réactionnel.

Par exemple, une molécule à l'état gazeux possède une certaine énergie thermique (énergie de translation, de rotation, de vibration ...) et une énergie "potentielle" que l'on peut considérer comme étant la résultante des énergies attractives et répulsives entre les atomes liés ou non. Une modification de cette molécule se traduira par une variation de ces énergies.

En solution les interactions soluté-solvant sont différentes pour les réactifs et les produits. Les enthalpies molaires partielles, $\bar{H}_i$, reflètent l'importance de ces énergies. L'enthalpie de réaction ΔH correspond principalement à la formation ou à la rupture de liaisons plus ou moins fortes au cours de la réaction.

Revenons à la dissociation d'un acide AH en solution extrêmement diluée dans un solvant s, que nous pouvons schématiser de la façon suivante en indiquant le solvant en indice,



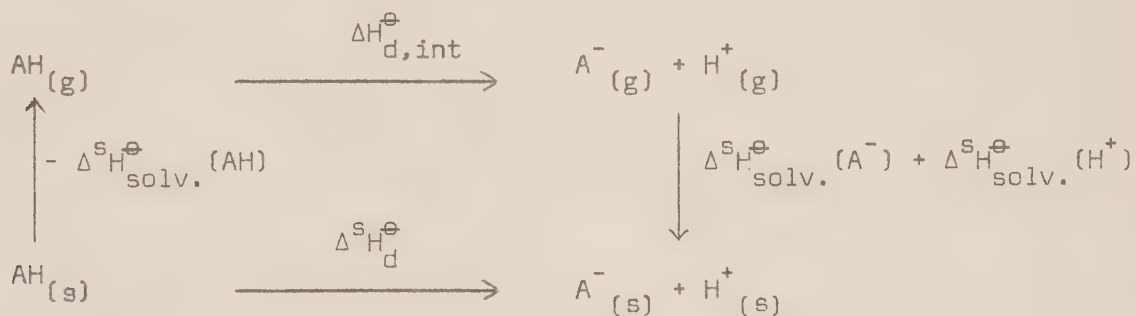
$$\Delta^{\text{s-H}^\ominus}_{\text{d}}(\text{AH}) = \text{s-H}^\ominus(\text{A}^{-}) + \text{s-H}^\ominus(\text{H}^{+}) - \text{s-H}^\ominus(\text{AH})$$

Chacune des enthalpies molaires partielles peut être considérée comme étant la somme de deux termes. Le premier représenterait l'énergie propre de la particule (énergie thermique et potentielle). Le second représenterait l'énergie d'interaction particule-solvant.

Cela revient à séparer l'enthalpie normale de dissociation en deux termes : l'un fonction seulement des particules qui prennent part à la réaction, indépendamment du solvant; l'autre fonction du milieu où s'effectue la réaction. Cette décomposition, pour des études comparatives de grandeurs thermodynamiques, est utilisée par certains auteurs qui désignent respectivement ces deux termes par contribution interne et externe.

$$\Delta^s H_d^{\ominus}(\text{AH}) = \Delta H_{d,\text{int}}^{\ominus}(\text{AH}) + \Delta^s H_{d,\text{ext}}^{\ominus}(\text{AH})$$

On peut considérer que $\Delta H_{d,\text{int}}^{\ominus}(\text{AH})$ représente l'enthalpie de dissociation de l'acide AH à l'état gazeux. Nous pouvons par exemple imaginer un tel processus avec la molécule et les ions à l'état de gaz parfaits sous la pression d'une atmosphère. $\Delta^s H_{d,\text{ext}}^{\ominus}(\text{AH})$ représenterait alors l'enthalpie de solvatation des particules prenant part à la réaction. Cela revient à imaginer le cycle suivant de transformation :



A l'état gazeux, la particule AH par exemple possède une certaine enthalpie $H^{\dagger}(\text{AH})$. Lors du passage en solution dans un solvant s, cette enthalpie diminue d'une quantité $\Delta^s H_{\text{solv.}}^{\ominus}(\text{AH})$ et devient égale à ${}^s H^{\ominus}(\text{AH})$

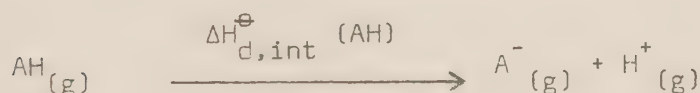
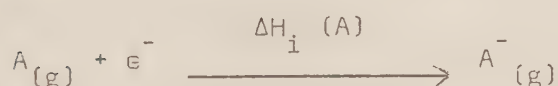
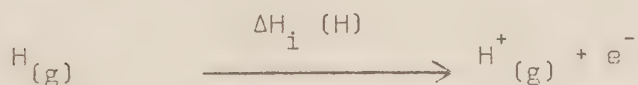
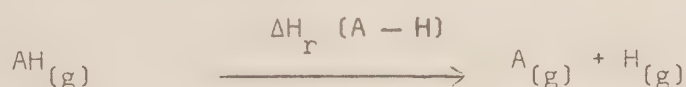
$${}^s H^{\ominus}(\text{AH}) = H^{\dagger}(\text{AH}) + \Delta^s H_{\text{solv.}}^{\ominus}(\text{AH})$$

Nous avons alors :

$$\Delta H_{d,int}^{\ominus}(\text{AH}) = H^{\dagger}(\text{A}^{-}) + H^{\dagger}(\text{H}^{+}) - H^{\dagger}(\text{AH})$$

$$\Delta^{\text{S}}H_{d,ext}^{\ominus}(\text{AH}) = \Delta^{\text{S}}H_{\text{solv.}}^{\ominus}(\text{A}^{-}) + \Delta^{\text{S}}H_{\text{solv.}}^{\ominus}(\text{H}^{+}) - \Delta^{\text{S}}H_{\text{solv.}}^{\ominus}(\text{AH})$$

Intéressons nous d'abord à $\Delta H_{d,int}^{\ominus}(\text{AH})$. La dissociation d'un acide à l'état gazeux est un phénomène endothermique. On peut imaginer que cette dissociation s'effectue selon le processus suivant :



$$\Delta H_{d,int}^{\ominus}(\text{AH}) = \Delta H_{\text{r}}(\text{A}-\text{H}) + \Delta H_{\text{i}}(\text{H}) + \Delta H_{\text{i}}(\text{A})$$

$\Delta H_{\text{r}}(\text{A}-\text{H})$ est l'énergie absorbée lors de la rupture de la liaison $\text{A}-\text{H}$.

$\Delta H_{\text{i}}(\text{H})$ est l'énergie absorbée au cours de l'ionisation de l'atome d'hydrogène

$\Delta H_{\text{i}}(\text{A})$ est l'énergie libérée par l'ionisation du radical A .

A l'état gazeux, la différence entre $\Delta H_{\text{d}}^{\ominus}$ et $\Delta G_{\text{d}}^{\ominus}$ (c'est-à-dire $T\Delta S_{\text{d}}^{\ominus}$) est faible et à peu près constante pour une série homologue d'acides.

Dans ces conditions, un acide est d'autant plus faible que $\Delta H_{d,int}^{\ominus}$ est grand c'est-à-dire que la liaison $\text{A}-\text{H}$ est forte et que l'énergie libérée par l'ionisation de A est faible.

Considérons maintenant $\Delta^{\text{S}}\text{H}_{\text{d,ext}}^{\oplus}(\text{AH})$

$$\Delta^{\text{S}}\text{H}_{\text{d,ext}}^{\oplus}(\text{AH}) = \Delta^{\text{S}}\text{H}_{\text{solv.}}^{\ominus}(\text{A}^{-}) + \Delta^{\text{S}}\text{H}_{\text{solv.}}^{\oplus}(\text{H}^{+}) - \Delta^{\text{S}}\text{H}_{\text{solv.}}^{\oplus}(\text{AH})$$

Les enthalpies de solvation ont des valeurs négatives. Généralement, les interactions ions-solvant sont prépondérantes et la valeur de $\Delta^{\text{S}}\text{H}_{\text{d,ext}}^{\oplus}(\text{AH})$ correspond à un effet exothermique d'autant plus important que ces interactions sont fortes.

Notons enfin que l'importance relative de $\Delta\text{H}_{\text{d,int}}^{\oplus}$ et $\Delta^{\text{S}}\text{H}_{\text{d,ext}}^{\oplus}$ fixe le signe et la grandeur de $\Delta^{\text{S}}\text{H}_{\text{d}}^{\oplus}(\text{AH})$.

SIGNIFICATION des ENTROPIES de DISSOCIATION .-

Nous avons vu précédemment comment nous pouvons calculer les valeurs de $\Delta^{\text{S}}\text{S}_{\text{d}}^{\oplus,\text{C}}(\text{AH})$. Comme pour l'enthalpie, nous considérons que l'entropie de dissociation est la somme des entropies molaires partielles des constituants de la solution :

$$\Delta\text{S} = \sum_i \nu_i \bar{\text{S}}_i$$

Que représentent ces valeurs ? L'entropie d'une particule est fonction de son degré de liberté. Tout changement des possibilités de mouvement d'une particule s'accompagne d'une variation de son entropie. Ainsi, par exemple, toute contrainte apportée aux mouvements de translation, rotation, ou vibration d'une molécule se traduit par une diminution de son entropie. De même, toute interaction entre particules dont l'effet est d'augmenter l'ordre du système, entraîne une diminution de l'entropie. L'entropie de réaction ΔS reflète, en quelque sorte, la rigidité plus ou moins grande de la structure du système obtenu, par rapport à celle du système initial.

Pour la dissociation d'un acide,

$$\Delta^{\text{S}}\text{S}_{\text{d}}^{\oplus,\text{C}}(\text{AH}) = \text{S}^{\ominus}(\text{A}^{-}) + \text{S}^{\oplus}(\text{H}^{+}) - \text{S}^{\oplus}(\text{AH})$$

Un raisonnement identique à celui que nous avons fait pour les enthalpies molaires partielles nous permet d'écrire :

$$^sS^{\ominus}(A^{-}) = S^{\dagger}(A^{-}) + \Delta^sS_{\text{solv.}}^{\ominus}(A^{-}) \quad \text{etc...}$$

$$\text{et } \Delta^sS_d^{\ominus}(\text{AH}) = \Delta S_{d,\text{int}}^{\ominus}(\text{AH}) + \Delta^sS_{d,\text{ext}}^{\ominus}(\text{AH})$$

où

$$\Delta S_{d,\text{int}}^{\ominus}(\text{AH}) = S^{\dagger}(A^{-}) + S^{\dagger}(H^{+}) - S^{\dagger}(\text{AH})$$

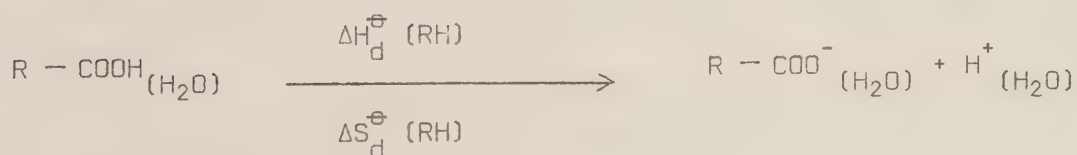
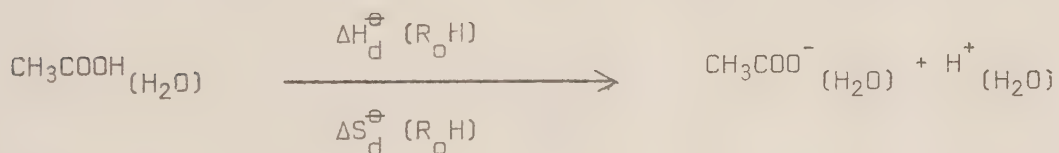
$$\Delta^sS_{d,\text{ext}}^{\ominus}(\text{AH}) = \Delta^sS_{\text{solv.}}^{\ominus}(A^{-}) + \Delta^sS_{\text{solv.}}^{\ominus}(H^{+}) - \Delta^sS_{\text{solv.}}^{\ominus}(\text{AH})$$

Comme les enthalpies, les entropies de solvation sont négatives.

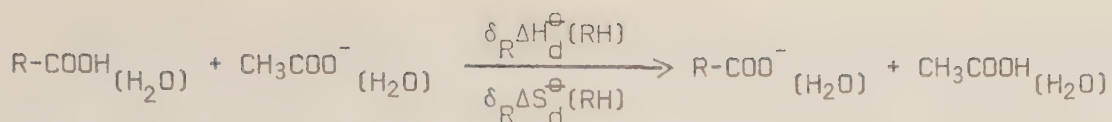
ETUDE de l'INFLUENCE des SUBSTITUANTS sur l'ENTHALPIE et l'ENTROPIE de DISSOCIATION en SOLUTION AQUEUSE .-

Nous choisissons l'acide acétique comme acide de référence. Nous le désignerons par R_oH . Les différents acides substitués $R\text{-COOH}$ seront désignés par RH .

Considérons les réactions de dissociation



ou encore :



avec

$$\left[\begin{array}{l} \delta_R \Delta H_d^\ominus(\text{RH}) = \Delta H_d^\ominus(\text{RH}) - \Delta H_d^\ominus(\text{R}_0\text{H}) \\ \delta_R \Delta S_d^\ominus(\text{RH}) = \Delta S_d^\ominus(\text{RH}) - \Delta S_d^\ominus(\text{R}_0\text{H}) \end{array} \right.$$

D'après ce qui précède, en séparant les effets internes et externes, nous obtenons :

$$\left[\begin{array}{l} \delta_R \Delta H_{d,\text{int}}^\ominus(\text{RH}) = \{H^\dagger(\text{R}^-) - H^\dagger(\text{RH})\} - \{H^\dagger(\text{R}_0^-) - H^\dagger(\text{R}_0\text{H})\} \\ \qquad \qquad \qquad = \delta_R H^\dagger(\text{R}^-) - \delta_R H^\dagger(\text{RH}) \\ \delta_R \Delta H_{d,\text{ext}}^\ominus(\text{RH}) = \{\Delta H_{\text{solv.}}^\ominus(\text{R}^-) - \Delta H_{\text{solv.}}^\ominus(\text{RH})\} - \{\Delta H_{\text{solv.}}^\ominus(\text{R}_0^-) - \Delta H_{\text{solv.}}^\ominus(\text{R}_0\text{H})\} \\ \qquad \qquad \qquad = \delta_R \Delta H_{\text{solv.}}^\ominus(\text{R}^-) - \delta_R \Delta H_{\text{solv.}}^\ominus(\text{RH}) \end{array} \right.$$

$$\left[\begin{array}{l} \delta_R \Delta S_{d,\text{int}}^\ominus(\text{RH}) = \{S^\dagger(\text{R}^-) - S^\dagger(\text{RH})\} - \{S^\dagger(\text{R}_0^-) - S^\dagger(\text{R}_0\text{H})\} \\ \qquad \qquad \qquad = \delta_R S^\dagger(\text{R}^-) - \delta_R S^\dagger(\text{RH}) \\ \delta_R \Delta S_{d,\text{ext}}^\ominus(\text{RH}) = \{\Delta S_{\text{solv.}}^\ominus(\text{R}^-) - \Delta S_{\text{solv.}}^\ominus(\text{RH})\} - \{\Delta S_{\text{solv.}}^\ominus(\text{R}_0^-) - \Delta S_{\text{solv.}}^\ominus(\text{R}_0\text{H})\} \\ \qquad \qquad \qquad = \delta_R \Delta S_{\text{solv.}}^\ominus(\text{R}^-) - \delta_R \Delta S_{\text{solv.}}^\ominus(\text{RH}) \end{array} \right.$$

Certaines hypothèses simplificatrices nous permettront de calculer ces valeurs et par suite, à une constante près, les valeurs de $\Delta H_{d,ext}^{\oplus}(RH)$, $\Delta H_{d,int}^{\oplus}(RH)$ et $\Delta S_{d,ext}^{\oplus}(RH)$.

D'après PITZER (30), la différence d'entropie interne entre la molécule non dissociée et l'anion, pour une série homologue d'acides, est constante en première approximation. Par suite, $\delta_R \Delta S_{d,int}^{\oplus}(RH)$ est pratiquement nul et

$$\delta_R \Delta S_d^{\oplus}(RH) \approx \delta_R \Delta S_{d,ext}^{\oplus}(RH)$$

Plusieurs auteurs, dont POWELL et LATIMER (31), proposent des modèles d'interaction ion-solvant qui leur permettent d'en conclure que $\delta_R \Delta H_{d,ext}^{\oplus}(RH)$ est proportionnel à $\delta_R \Delta S_{d,ext}^{\oplus}(RH)$

$$\delta_R \Delta H_{d,ext}^{\oplus}(RH) = \beta \delta_R \Delta S_{d,ext}^{\oplus}(RH)$$

HEPLER (32) souligne la difficulté du calcul de la constante de proportionnalité β à partir des théories d'interaction soluté-solvant. Il considère β comme un paramètre qui aurait la même valeur pour tous les acides, de même type de charge, en solution aqueuse. Après avoir passé en revue les différentes valeurs attribuées à β , il retient la valeur proposée par BROWN (33)

$$\beta = 280 \text{ K}$$

pour la dissociation des acides organiques dans l'eau.

Finalement :

$$\delta_R \Delta S_{d,int}^{\oplus}(RH) \approx 0$$

$$\delta_R \Delta S_{d,ext}^{\oplus}(RH) = \delta_R \Delta S_d^{\oplus}(RH)$$

$$\delta_R \Delta H_{d,ext}^{\oplus}(RH) = \beta \delta_R \Delta S_d^{\oplus}(RH)$$

$$\delta_R \Delta H_{d,int}^{\oplus}(RH) = \delta_R \Delta H_d^{\oplus}(RH) - \beta \delta_R \Delta S_d^{\oplus}(RH)$$

d'où l'on peut déduire :

$$\Delta S_{d,ext}^{\ominus}(RH) = \delta_R \Delta S_d^{\ominus}(RH) + k_1$$

$$\text{avec } k_1 = \Delta S_{d,ext}^{\ominus}(R_OH)$$

$$\Delta H_{d,int}^{\ominus}(RH) = \delta_R \Delta H_d^{\ominus}(RH) - \beta \delta_R \Delta S_d^{\ominus}(RH) + k_2$$

$$\text{avec } k_2 = \Delta H_{d,int}^{\ominus}(R_OH)$$

$$\Delta H_{d,ext}^{\ominus}(RH) = \beta \delta_R \Delta S_d^{\ominus}(RH) + \Delta H_{d,ext}^{\ominus}(R_OH)$$

$$= \beta \delta_R \Delta S_d^{\ominus}(RH) + \Delta H_d^{\ominus}(R_OH) - k_2$$

Considérons d'abord $\delta_R \Delta H_{d,int}^{\ominus}(RH)$. Si nous décomposons la dissociation d'un acide à l'état gazeux, nous pouvons écrire :

$$\delta_R \Delta H_{d,int}^{\ominus}(RH) = \{ \Delta H_r(R-H) + \Delta H_i(R) \} - \{ \Delta H_r(R_O-H) + \Delta H_i(R_O) \}$$

Chacune des quantités entre crochets, correspondant à un phénomène endothermique, est positive. Leur différence peut être soit positive, soit négative.

$$\text{Si } \delta_R \Delta H_{d,int}^{\ominus}(RH) > 0 \quad \text{nous avons :}$$

$$\Delta H_r(R-H) + \Delta H_i(R) > \Delta H_r(R_O-H) + \Delta H_i(R_O)$$

ce qui signifie que l'acide RH est plus faible que l'acide R_OH quand on compare les dissociations de ces acides à l'état gazeux.

$$\text{Si } \delta_R \Delta H_{d,int}^{\ominus}(RH) < 0 \quad \text{l'acide RH est plus fort que l'acide de référence}$$

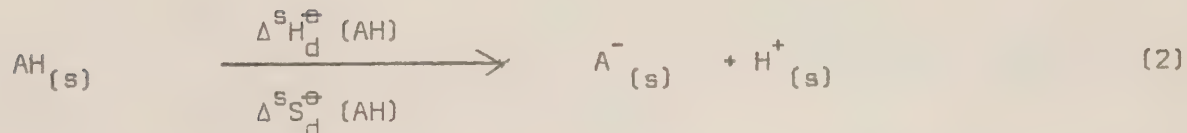
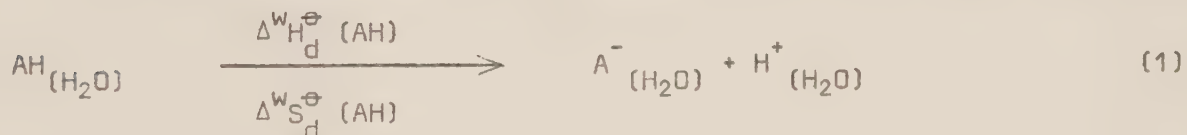
L'examen des valeurs de $\delta_R \Delta H_{d,ext}^\ominus$ (RH) et de $\delta_R \Delta S_{d,ext}^\ominus$ (RH) permettent de comparer les pertes d'énergie et d'entropie de R^- et RH à celles de R^-_O et R_OH , lors de la solvatation.

Ainsi, une valeur positive de $\delta_R \Delta H_{d,ext}^\ominus$ (RH) pourrait signifier que la perte d'énergie lors de la solvatation de R^-_O est supérieure à celle qui accompagne la solvatation de R^- , si l'effet enthalpique de solvatation est à peu près le même pour les molécules. Dans des conditions comparables, une valeur positive de $\delta_R \Delta S_{d,ext}^\ominus$ (RH) pourrait correspondre à un acide dont la solvatation de l'anion entraîne une diminution d'entropie inférieure à celle due à la solvatation de l'anion de l'acide de référence.

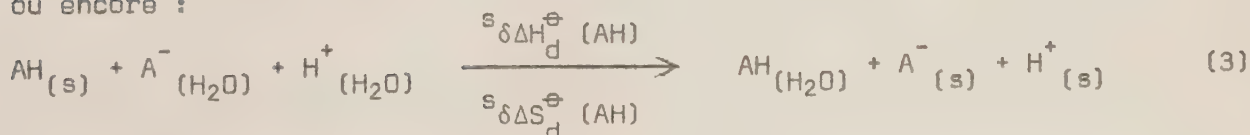
ETUDE de l'INFLUENCE du SOLVANT sur l'ENTHALPIE et l'ENTROPIE de DISSOCIATION d'un ACIDE .-

Nous utilisons des solvants hydroorganiques et choisissons l'eau comme solvant de référence.

Pour un acide AH, considérons les réactions de dissociation suivantes :



ou encore :



avec

$$\begin{cases} s_{\delta} \Delta H_d^\ominus (AH) = \Delta^S H_d^\ominus (AH) - \Delta^W H_d^\ominus (AH) \\ s_{\delta} \Delta S_d^\ominus (AH) = \Delta^S S_d^\ominus (AH) - \Delta^W S_d^\ominus (AH) \end{cases}$$

Les entités chimiques sont les mêmes dans les deux membres de la réaction (3) : seul diffère, pour chacune d'elles, le solvant. Dans ces conditions,

$${}^s\delta\Delta H_{d,int}^{\ominus}(AH) \quad \text{et} \quad {}^s\delta\Delta S_{d,int}^{\ominus}(AH)$$

sont nuls. Les différences entre les valeurs de $\Delta^s H_d^{\ominus}(AH)$ ou de $\Delta^s S_d^{\ominus}(AH)$, observées lorsque l'on fait varier la composition du solvant, sont donc uniquement dues aux variations de $\Delta^s H_{d,ext}^{\ominus}(AH)$ ou de $\Delta^s S_{d,ext}^{\ominus}(AH)$, c'est-à-dire aux différences d'interactions particules-solvant.

$$\left[\begin{array}{l} {}^s\delta\Delta H_d^{\ominus}(AH) = {}^s\delta\Delta H_{d,ext}^{\ominus}(AH) \\ {}^s\delta\Delta S_d^{\ominus}(AH) = {}^s\delta\Delta S_{d,ext}^{\ominus}(AH) \end{array} \right.$$

et par suite :

$$\Delta^s H_{d,ext}^{\ominus}(AH) = {}^s\delta\Delta H_d^{\ominus}(AH) + k'_1$$

avec $k'_1 = \Delta^w H_{d,ext}^{\ominus}(AH)$

$$\Delta^s S_{d,ext}^{\ominus}(AH) = {}^s\delta\Delta S_d^{\ominus}(AH) + k'_2$$

avec $k'_2 = \Delta^w S_{d,ext}^{\ominus}(AH)$

Comme dans l'étude de l'influence des substituants, les valeurs de ${}^s\delta\Delta H_{d,ext}^{\ominus}(AH)$ et de ${}^s\delta\Delta S_{d,ext}^{\ominus}(AH)$ permettent, dans une certaine mesure, de comparer les interactions particules-solvant.

Examinons d'abord les enthalpies de transfert :

$$\Delta H_t^{\ominus}(AH) = {}^s\delta\Delta H_{d,ext}^{\ominus}(AH) = 2,303 RT \{h_t^{\ominus}(A^-) + h_t^{\ominus}(H^+) - h_t^{\ominus}(AH)\}$$

où, par exemple, $h_t^{\ominus}(A^-) = \{\Delta^s H_{solv.}^{\ominus}(A^-) - \Delta^w H_{solv.}^{\ominus}(A^-)\} \frac{1}{2,303 RT}$

Posons : $H_t^\ominus (\text{ions}) = 2,303 RT \{h_t^\ominus(A^-) + h_t^\ominus(H^+)\}$

et $H_t^\ominus (\text{mol}) = 2,303 RT \{h_t^\ominus(AH)\}$

afin d'écrire :

$${}^S\delta\Delta H_{d,\text{ext}}^\ominus(AH) = H_t^\ominus(\text{ions}) - H_t^\ominus(\text{mol})$$

L'expérience montre que ${}^S\delta\Delta H_{d,\text{ext}}^\ominus(AH)$ peut prendre une valeur positive, négative ou nulle.

Si ${}^S\delta\Delta H_{d,\text{ext}}^\ominus(AH) > 0$, l'enthalpie de transfert des ions est supérieure à celle de la molécule,

Si ${}^S\delta\Delta H_{d,\text{ext}}^\ominus(AH) = 0$, les enthalpies de transfert sont égales,

Si ${}^S\delta\Delta H_{d,\text{ext}}^\ominus(AH) < 0$, l'enthalpie de transfert de la molécule est supérieure à l'enthalpie de transfert des ions.

De la même façon que précédemment, nous écrivons pour les entropies de transfert :

$$\Delta S_t^\ominus(AH) = {}^S\delta\Delta S_{d,\text{ext}}^\ominus(AH) = 2,303 R \{s_t^\ominus(A^-) + s_t^\ominus(H^+) - s_t^\ominus(AH)\}$$

$$\text{et } {}^S\delta\Delta S_{d,\text{ext}}^\ominus(AH) = S_t^\ominus(\text{ions}) - S_t^\ominus(\text{mol})$$

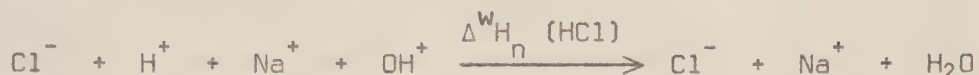
L'entropie de transfert des ions a, dans tous les cas que nous avons examinés, une valeur inférieure à l'entropie de transfert de la molécule

{ ${}^S\delta\Delta S_{d,\text{ext}}^\ominus(AH)$ a toujours une valeur négative} .

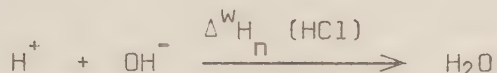
LA DISSOCIATION de l'EAU

ENTHALPIE de DISSOCIATION de l'EAU en MILIEU PUREMENT AQUEUX .-

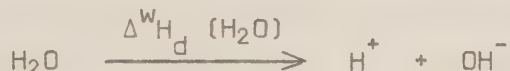
La réaction de neutralisation en solution aqueuse d'un acide fort par une base forte



peut s'écrire :



La réaction inverse représente la dissociation de l'eau,



$$\text{et } \Delta^{\text{W}}_{\text{H}_d} (\text{H}_2\text{O}) = - \Delta^{\text{W}}_{\text{H}_n} (\text{HCl})$$

La détermination de l'enthalpie de dissociation de l'eau a fait l'objet d'un grand nombre de travaux. Les différentes valeurs proposées sont obtenues, soit par mesures calorimétriques de chaleur de neutralisation (C), soit à partir des valeurs de la constante de dissociation de l'eau à différentes températures (déterminées par mesure de forces électromotrices de piles) (E). Les premiers résultats, obtenus par calorimétrie, sont ceux de RICHARDS (34-35) et de GILLESPIE (36). Les mesures étaient effectuées avec des solutions concentrées, à des températures de 18-20°C. ROSSINI (37) corrige ces premiers résultats en utilisant de meilleures valeurs de chaleur de dilution : il propose à 20°C $\Delta^{\text{W}}_{\text{H}_d} (\text{H}_2\text{O}) = 13,606 \text{ kcal.mole}^{-1}$, valeur en parfait accord avec celle de LAMBERT et GILLESPIE (38) : 13,650. Un peu plus tard, HARNED (39) trouve 13,71 kcal.mole^{-1} , par une méthode électrochimique, à 20°C. PITZER (30), puis

KEGELES (40) reprennent à leur tour les premiers résultats obtenus par calorimétrie et en déduisent par le calcul respectivement les valeurs suivantes de $\Delta^w H_D^\oplus (H_2O)$, à 25°C : 13,352 et 13,367 kcal.mole⁻¹. PITZER (30) détermine expérimentalement, à 25°C, la valeur $13,363 \pm 0,016$ kcal.mole⁻¹.

Nous donnons, TABLEAU I, des valeurs d'enthalpie de dissociation de l'eau à 25°C, classées dans l'ordre chronologique de leur détermination. Nous précisons la méthode qui a permis de les obtenir et les concentrations des solutions utilisées pour mesurer $\Delta^w H_n$ et en déduire $\Delta^w H_D^\oplus (H_2O)$. On voit qu'une méthode calorimétrique donnait, jusqu'aux travaux de PAPEE et coll. (47), un résultat différent de celui obtenu par mesures électrochimiques. Cet auteur est le premier à utiliser des solutions de faibles concentrations. On pense que l'écart entre la valeur qu'il propose et les résultats antérieurs, est imputable aux corrections importantes, dues aux chaleurs de dilution, que nécessitait l'utilisation de solutions de concentrations élevées. A la suite de nouveaux résultats discordants, pour trancher ce problème, HALE et coll. (25) d'une part VANDERZEE et coll. (50) d'autre part, déterminent cette même grandeur par calorimétrie en utilisant des solutions de faibles concentrations comparables à celles utilisées par PAPEE. Les résultats obtenus sont une nouvelle fois différents de ceux que donne la méthode électrochimique. Ils sont en bon accord avec la plupart des valeurs précédemment déterminées par calorimétrie. Ces auteurs s'efforcent de trouver les raisons qui expliqueraient ces écarts. HALE et coll. (25) note que la précision des résultats de PAPEE (47) est difficile à apprécier : les réactions ont lieu en présence d'un grand excès de soude; $\Delta^w H_D^\oplus (H_2O)$ est obtenu par extrapolation directe de $\Delta^w H_n$ à concentration nulle et non par correction de $\Delta^w H_n$ en fonction des chaleurs de dilution. Il pense que ces corrections ne réduisent pas suffisamment l'écart et qu'une erreur d'étalonnage s'ajoute vraisemblablement à l'erreur précédente. Quant aux valeurs déterminées par voie électrochimique, il suppose qu'elles peuvent être entachées d'une erreur systématique de détermination des forces électromotrices en fonction de la température et que la précision des résultats est surestimée. VANDERZEE et coll. (50) analyse et discute plus en détail ces mêmes valeurs. Les conclusions qu'il en tire sont comparables à celles énoncées par HALE.

TABLEAU I : Enthalpies de dissociation de l'eau à 298 K

$\Delta H_d^e(\text{H}_2\text{O})_{-1}$ kcal.mole ⁻¹	Méthode	Référence	Concentration de la solution acide
13,352		30	$\geq$ M
13,363 $\pm$ 0,016	C	30	$\geq$ M
13,48 $\pm$ 0,05	E	41	
13,49 $\pm$ 0,05	E	42	
13,51 $\pm$ 0,05	E	43	
13,367		40	$\geq$ M
13,320	C	44 - 45	$\geq$ 0,5 M
13,356	C	46	$\geq$ 0,5 M
13,50 $\pm$ 0,05	C	47	$5 \cdot 10^{-4}$ à $3 \cdot 10^{-2}$ M
13,522	E	48	
13,336	C	49	$\geq$ 0,5 M
13,45 $\pm$ 0,07	C	27	$\sim 7 \cdot 10^{-3}$ M
13,336 $\pm$ 0,018	C	50	$1,2 \cdot 10^{-2}$ à $3 \cdot 10^{-1}$ M
13,335 $\pm$ 0,015	C	25	$5 \cdot 10^{-3}$ à $3 \cdot 10^{-2}$ M
13,485 $\pm$ 0,020	C	51	$4 \cdot 10^{-2}$ à 3 M

A la suite de ces travaux, dont il faut souligner la précision remarquable pour des mesures calorimétriques, l'opinion des utilisateurs reste partagée: certains auteurs, dont HEPLER, utilisent la valeur $13,50 \text{ kcal.mole}^{-1}$, d'autres, dont CHRISTENSEN, utilisent la valeur $13,335 \text{ kcal.mole}^{-1}$. C'est alors que nous avons commencé à nous intéresser à ces problèmes. Nous avons déterminé à notre tour $\Delta^w H_D^\ominus (\text{H}_2\text{O})$ en mesurant les chaleurs de neutralisation des acides chlorhydrique et perchlorique par la soude.

Nous avons rassemblé, TABLEAU II, nos résultats et certains autres comparables. Nous trouvons :

$$\Delta^w H_D^\ominus (\text{H}_2\text{O}) = 13,52 \pm 0,05 \text{ kcal.mole}^{-1} \text{ à } 298 \text{ K}$$

A peu près à la même époque, BERTRAND et coll. (52) propose $13,3 \text{ kcal.mole}^{-1}$ et VASIL'EV et coll. (51) $13,480 \pm 0,015 \text{ kcal.mole}^{-1}$. Enfin, dans un ouvrage récent (53), LARSON et HEPLER optent pour la valeur $13,335 \text{ kcal.mole}^{-1}$.

Que pouvons-nous penser de tout cela ? Considérons d'abord que la détermination de $\Delta^w H_D^\ominus (\text{H}_2\text{O})$ par calorimétrie, s'effectue en deux étapes. La première est la mesure de la chaleur de neutralisation, ΔH_n , à une certaine force ionique. La seconde est le passage de la valeur précédente à celle de $\Delta^w H_n^\ominus$ correspondant à la solution infiniment diluée. Remarquons ensuite que, dans tous les cas rencontrés dans la littérature et quelle que soit la méthode d'extrapolation à dilution infinie utilisée, la chaleur de neutralisation mesurée à une force ionique égale ou inférieure à $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, est la même que celle obtenue à force ionique nulle, à moins de $0,05 \text{ kcal}$ près. Il semblerait donc que les différences entre les valeurs de $\Delta^w H_D^\ominus (\text{H}_2\text{O})$ obtenues par calorimétrie proviennent principalement de différences entre les valeurs de $\Delta^w H_n$ (pour un couple acide base et une force ionique donnés). Suivant les méthodes calorimétriques utilisées pour déterminer $\Delta^w H_n$, les corrections et par suite les sources d'erreurs, sont plus ou moins importantes. Comme nous l'avons déjà dit, le mode opératoire que nous adoptons semble réduire au maximum les corrections. La seule dilution à considérer est celle de la soude : nous en ajoutons au plus $0,10 \text{ cm}^3$ dans 20 cm^3 de la solution acide. Nous avons montré comment la détermination graphique permet d'éliminer la fraction de quantité de chaleur due à la dilution de la soude.

TABEAU II : Enthalpies de neutralisation des acides chlorhydrique
et perchlorique à 298 K

Acides	Force ionique	$-\Delta H_n$ déterminé kcal.mole ⁻¹	$-\Delta H_n$ littérature kcal.mole ⁻¹	$\Delta H_d^{\ominus}(\text{H}_2\text{O})$ littérature kcal.mole ⁻¹
HCl	$3,85 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$13,50 \pm 0,07$		
	$4,72 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		$13,375 \pm 0,025$ (25)	$13,34 \pm 0,02$
	$4,82 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$13,52 \pm 0,08$		
	$\sim 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		$13,45 \pm 0,07$ (27)	$13,45 \pm 0,07$
	$7,18 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$13,56 \pm 0,05$		
	$1,62 \cdot 10^{-2} \text{ M}$		$13,403 \pm 0,016$ (25)	
	$3,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$		$13,432 \pm 0,022$ (25)	
HClO ₄	$3,95 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$13,56 \pm 0,06$		
	$4,72 \cdot 10^{-3} \text{ M}$		$13,37 \pm 0,03$ (25)	$13,335 \pm 0,015$
	$4,94 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$13,56 \pm 0,05$		
	$7,91 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$13,52 \pm 0,05$		
	$\sim 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$		$13,43 \pm 0,03$ (50)	$13,336 \pm 0,018$
	$1,62 \cdot 10^{-2} \text{ M}$		$13,392 \pm 0,017$ (25)	
	$3,25 \cdot 10^{-2} \text{ M}$		$13,413 \pm 0,023$ (25)	

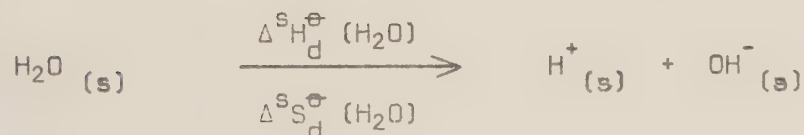
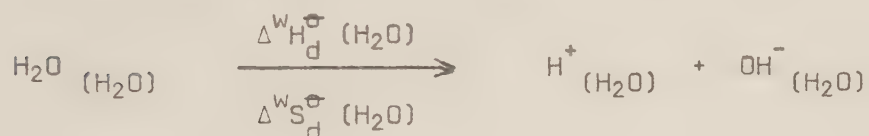
Au point de vue force ionique, nos mesures sont comparables à celles de HALE (25), TYSON (27), PAPEE (47) et à la limite de VANDERZEE (50) et VASIL'EV (51). Les résultats que nous obtenons sont en accord satisfaisant avec ceux de TYSON qui utilise une méthode semblable à la nôtre. Ils le sont également avec ceux de PAPEE. Même si cet auteur ne précise pas toutes les conditions expérimentales, d'après les indications données, on peut supposer que les mesures sont effectuées à des forces ioniques de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-2}M$. Il indique qu'il tient compte expérimentalement de la dilution de l'acide (de 0,5 à 10 cm^3) et qu'il néglige par contre le terme correctif dû à la dilution de la soude (de 9,5 à 10 cm^3). Enfin, nos résultats sont en parfait accord avec ceux de VASIL'EV. Par contre, ils diffèrent de façon appréciable de ceux de HALE et VANDERZEE. Ces auteurs utilisent des solutions de réactifs antagonistes dont le rapport des concentrations est de l'ordre de 20 ou 30. Les effets de dilution réciproque ne sont pas négligeables. Les termes correctifs calculés sont alors retranchés de l'effet thermique global mesuré. Le fait de calculer ou de mesurer le terme correctif, plus ou moins important, est-il à la base des écarts observés ? Doit-on plutôt les attribuer à des erreurs systématiques au cours des opérations d'étalonnage ? Il nous est actuellement encore difficile de répondre à ces questions. Il ne nous semble pas que la façon d'obtenir $\Delta^w H_n^\ominus$ à partir de $\Delta^w H_n$ (extrapolation directe de ΔH_n à force ionique nulle ou correction de ΔH_n des termes de dilution) soit seule à l'origine du désaccord entre les valeurs de $\Delta^w H_D^\ominus (\text{H}_2\text{O})$.

Nous retiendrons pour la suite de cette étude la valeur de $\Delta^w H_D^\ominus (\text{H}_2\text{O})$ que nous avons obtenue. Elle est, rappelons-le, en accord avec un certain nombre de valeurs établies par voie calorimétrique et avec celles trouvées par voie électrochimique. De toute façon, même si nous avons commis des erreurs lors de sa détermination, nous commettrons certainement les mêmes erreurs en déterminant les valeurs de $\Delta^w H_n^\ominus (\text{AH})$ et par suite, les valeurs de $\Delta^w H_D^\ominus (\text{AH})$ que nous obtiendrons devraient être comparables à celles déterminées par les auteurs qui ont trouvé $\Delta^w H_D^\ominus (\text{H}_2\text{O}) = 13,335\text{ kcal.mole}^{-1}$.

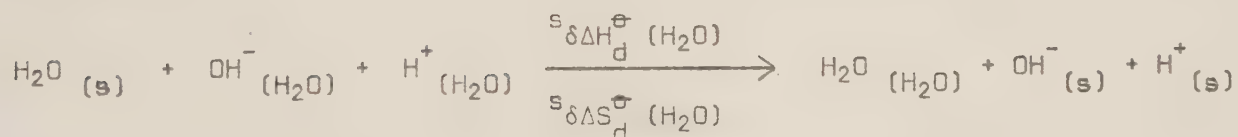
DISSOCIATION de l'EAU en MILIEU HYDROORGANIQUE .-

Dans chacun des solvants hydroorganiques utilisés (eau-méthanol, eau-éthanol, eau-acétone), nous avons mesuré les enthalpies de neutralisation des acides chlorhydrique et perchlorique. Nous en avons déduit les enthalpies de dissociation de l'eau. Nous avons ensuite essayé d'évaluer l'ordre de grandeur des entropies correspondantes.

Comme nous l'avons vu précédemment, nous pouvons écrire :



ou encore :



$$\text{avec } \text{S}\delta\Delta\text{H}_\text{d}^\ominus (\text{H}_2\text{O}) = \text{S}\delta\Delta\text{H}_{\text{d,ext}}^\ominus (\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{S}\delta\Delta\text{S}_\text{d}^\ominus (\text{H}_2\text{O}) = \text{S}\delta\Delta\text{S}_{\text{d,ext}}^\ominus (\text{H}_2\text{O})$$

A partir des valeurs de $\text{S}K_\text{w}$, produit ionique de l'eau, trouvées dans la littérature (54), dans les milieux considérés, nous avons calculé $\Delta^{\text{S}}\text{G}_\text{d}^\ominus (\text{H}_2\text{O})$ { $\Delta^{\text{S}}\text{G}_\text{d}^\ominus (\text{H}_2\text{O}) = -RT \text{Log}^{\text{S}}K_\text{w}$ }, et en avons déduit les valeurs de $\Delta^{\text{S}}\text{S}_\text{d}^\ominus (\text{H}_2\text{O})$.

Les valeurs de $\Delta^S G_D^\ominus (H_2O)$ dans ces solvants correspondent à un équilibre ionique complexe où n'interviennent pas exclusivement les ions provenant de la dissociation de l'eau. Dans ces conditions, les valeurs de $\Delta^S S_D^\ominus (H_2O)$ ne peuvent être qu'approchées.

Nous avons rassemblé dans les TABLEAUX III, IV et V les résultats obtenus respectivement dans les mélanges eau-méthanol, eau-éthanol, et eau-acétone.

Nous pouvons comparer les valeurs de $\Delta^S H_D^\ominus (H_2O)$ en fonction de x_{EtOH} que nous trouvons, à celles proposées par HEPLER et coll. (52). Nous constatons, à la différence de $0,2 \text{ kcal.mole}^{-1}$ près dont nous avons déjà parlé, que l'accord est satisfaisant pour $x_{EtOH} < 0,30$; l'écart entre ces valeurs augmente lorsque x_{EtOH} est supérieur à $0,30$.

La figure 5 représente les variations de $\Delta^S H_D^\ominus (H_2O)$ en fonction de la fraction molaire des solvants organiques ajoutés à l'eau. L'examen de ces courbes confirme que l'étude d'une propriété ou d'une grandeur en fonction de la composition d'un mélange hydroorganique, montre généralement, dans les domaines de faible teneur en solvant organique, l'existence de points remarquables (maximum; point d'inflexion) (55) que l'on peut sans doute attribuer à la variation de la structure du solvant.

Les valeurs de $\Delta^S H_D^\ominus (H_2O)$ supérieures à $13,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$ observées dans les milieux eau-éthanol et eau-acétone riches en eau, indiquent que l'enthalpie de transfert des ions est supérieure à celle de la molécule d'eau. Le méthanol a une action différente de celle de l'éthanol et de l'acétone. La diminution de la valeur de $\Delta^S H_D^\ominus (H_2O)$ en fonction de x indique que l'enthalpie de transfert de la molécule d'eau dépasse de plus en plus celle des ions. Il en est de même pour les entropies de transfert (figure 6).

TABLEAU III : Grandeurs relatives à la dissociation de l'eau
à 298 K en milieu eau-méthanol

MeOH % en poids	x_{MeOH}	$-\Delta^{\text{s}}H_n^{\ominus}(\text{HCl})$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta^{\text{s}}H_n^{\ominus}(\text{HClO}_4)$ kcal.mole ⁻¹	$\Delta^{\text{s}}H_d^{\ominus}(\text{H}_2\text{O})$ kcal.mole ⁻¹	$^{\text{s}}\delta\Delta H_d^{\ominus}(\text{H}_2\text{O})$ kcal.mole ⁻¹	$\Delta^{\text{s}}S_d^{\ominus}(\text{H}_2\text{O})$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹	$^{\text{s}}\delta\Delta S_d^{\ominus}(\text{H}_2\text{O})$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹
0	0,000	13,52	13,52	13,52	0,00	- 18,4	0,0
5,0	0,0290	13,17	13,10	13,15	- 0,37	- 19,7	- 1,3
10,0	0,0588	12,83	12,88	12,85	- 0,67	- 20,8	- 2,4
20,0	0,123	11,83	11,83	11,85	- 1,67	- 24,3	- 5,9
30,0	0,194	11,07	11,10	11,10	- 2,42	- 26,9	- 8,5
40,0	0,273	10,25	10,19	10,20	- 3,32	- 30,0	- 11,6
50,0	0,360	9,35	9,30	9,35	- 4,17	- 33,0	- 14,6
60,0	0,457	8,60	8,61	8,60	- 4,92	- 35,8	- 17,4
70,0	0,568	7,76	7,74	7,75	- 5,77	- 39,1	- 20,7
80,0	0,692	7,30	7,42	7,35	- 6,17	- 41,1	- 22,7

TABLEAU IV : Grandeurs relatives à la dissociation de l'eau à 298 K en milieu eau-éthanol

EtOH % en poids	x_{EtOH}	$-\Delta H_n^{\ominus}(\text{HCl})$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta H_n^{\ominus}(\text{HClO}_4)$ kcal.mole ⁻¹	$\Delta H_D^{\ominus}(\text{H}_2\text{O})$ kcal.mole ⁻¹	$\Delta H_D^{\ominus}(\text{H}_2\text{O})$ littérature (52) kcal.mole ⁻¹	$^s\Delta H_D^{\ominus}(\text{H}_2\text{O})$ kcal.mole ⁻¹	$^s\Delta S_D^{\ominus}(\text{H}_2\text{O})$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹	$^s\Delta S_D^{\ominus}(\text{H}_2\text{O})$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹
0	0,000	13,52	13,52	13,52	13,30	0,00	- 18,4	0,0
10,0	0,0417	13,86	13,65	13,75	13,60	0,23	- 18,3	0,1
20,0	0,0891	13,86	13,76	13,81	13,60	0,29	- 18,8	- 0,4
30,0	0,144	13,59	13,45	13,52	13,30	0,00	- 20,6	- 2,2
40,0	0,207	12,83	12,70	12,76	12,55	- 0,76	- 23,9	- 5,5
50,0	0,281	11,86	11,87	11,86	11,60	- 1,66	- 27,8	- 9,4
60,0	0,370	11,19	11,11	11,15	10,35	- 2,37	- 31,4	- 13,0
70,0	0,477	10,13	10,14	10,13	9,05	- 3,39	- 36,3	- 17,9
80,0	0,610	9,12	9,08	9,10	7,25	- 4,42	- 41,8	- 23,4

TABLEAU V : Grandeurs relatives à la dissociation de l'eau
à 298 K en milieu eau-acétone

Me_2CO % en poids	$x_{\text{Me}_2\text{CO}}$	$-\Delta^{\text{S}}\text{H}_n^{\oplus}(\text{HCl})$ kcal.mole^{-1}	$-\Delta^{\text{S}}\text{H}_n^{\oplus}(\text{HClO}_4)$ kcal.mole^{-1}	$\Delta^{\text{S}}\text{H}_D^{\oplus}(\text{H}_2\text{O})$ kcal.mole^{-1}	$^{\text{S}}\delta\Delta\text{H}_D^{\oplus}(\text{H}_2\text{O})$ kcal.mole^{-1}	$\Delta^{\text{S}}\text{S}_D^{\oplus}(\text{H}_2\text{O})$ $\text{cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$	$^{\text{S}}\delta\Delta\text{S}_D^{\oplus}(\text{H}_2\text{O})$ $\text{cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$
0	0,000	13,52	13,52	13,52	0,00	- 18,4	0,0
10,0	0,0330	13,46	13,40	13,45	- 0,07	- 19,5	- 1,1
20,0	0,0720	13,58	13,58	13,58	0,06	- 20,2	- 1,8
30,0	0,117	13,61	13,66	13,63	0,11	- 21,2	- 2,8
40,0	0,171	13,26	13,28	13,28	- 0,24	- 23,7	- 5,3
50,0	0,237	12,69	12,73	12,73	- 0,79	- 27,4	- 9,0
60,0	0,318	12,00	11,99	12,00	- 1,52	- 32,1	-13,7
70,0	0,420	11,45	11,34	11,40	- 2,12	- 36,6	-18,2

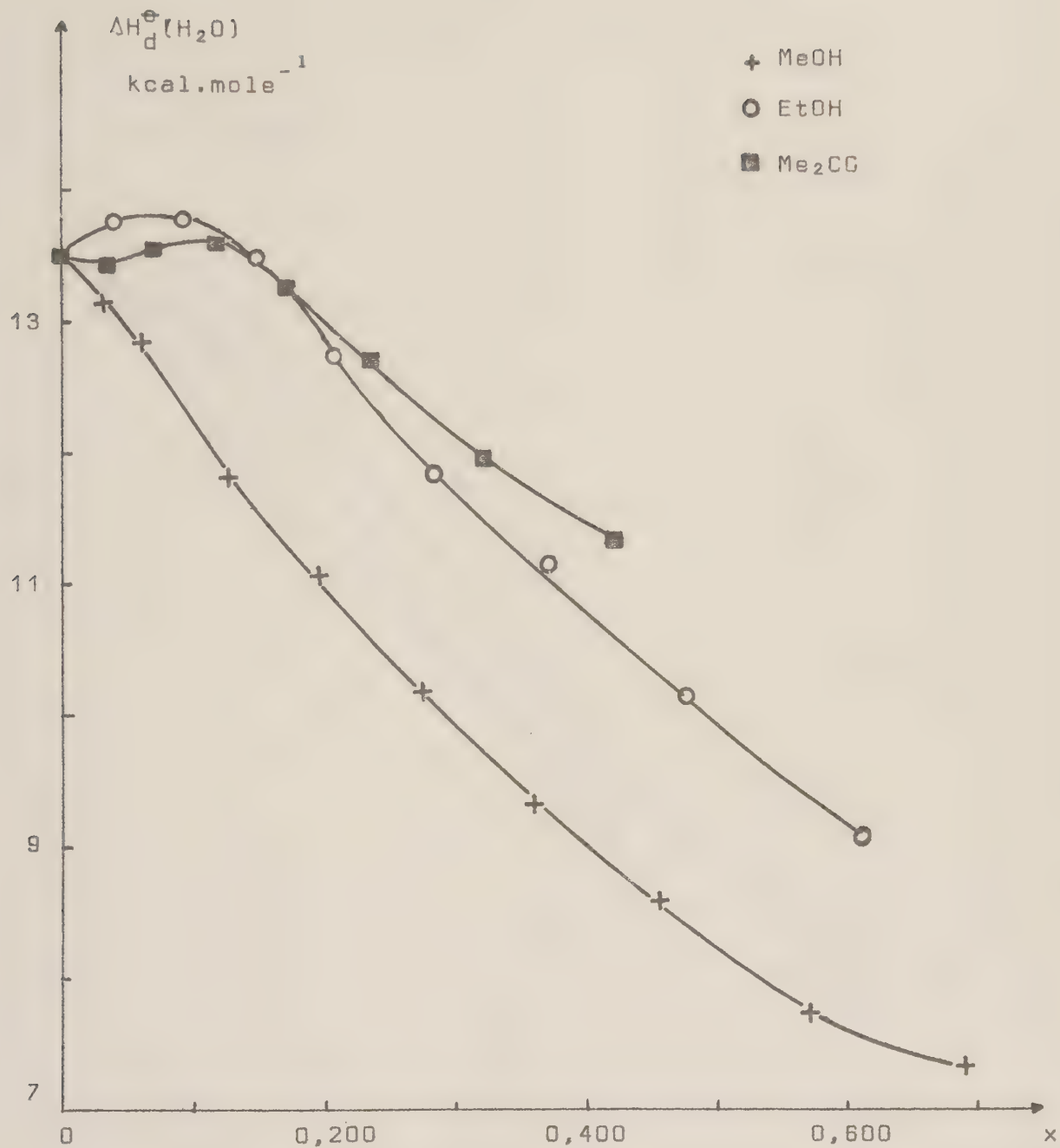


FIGURE 5 : Variation de l'enthalpie de dissociation de l'eau en fonction de la fraction molaire en solvant organique

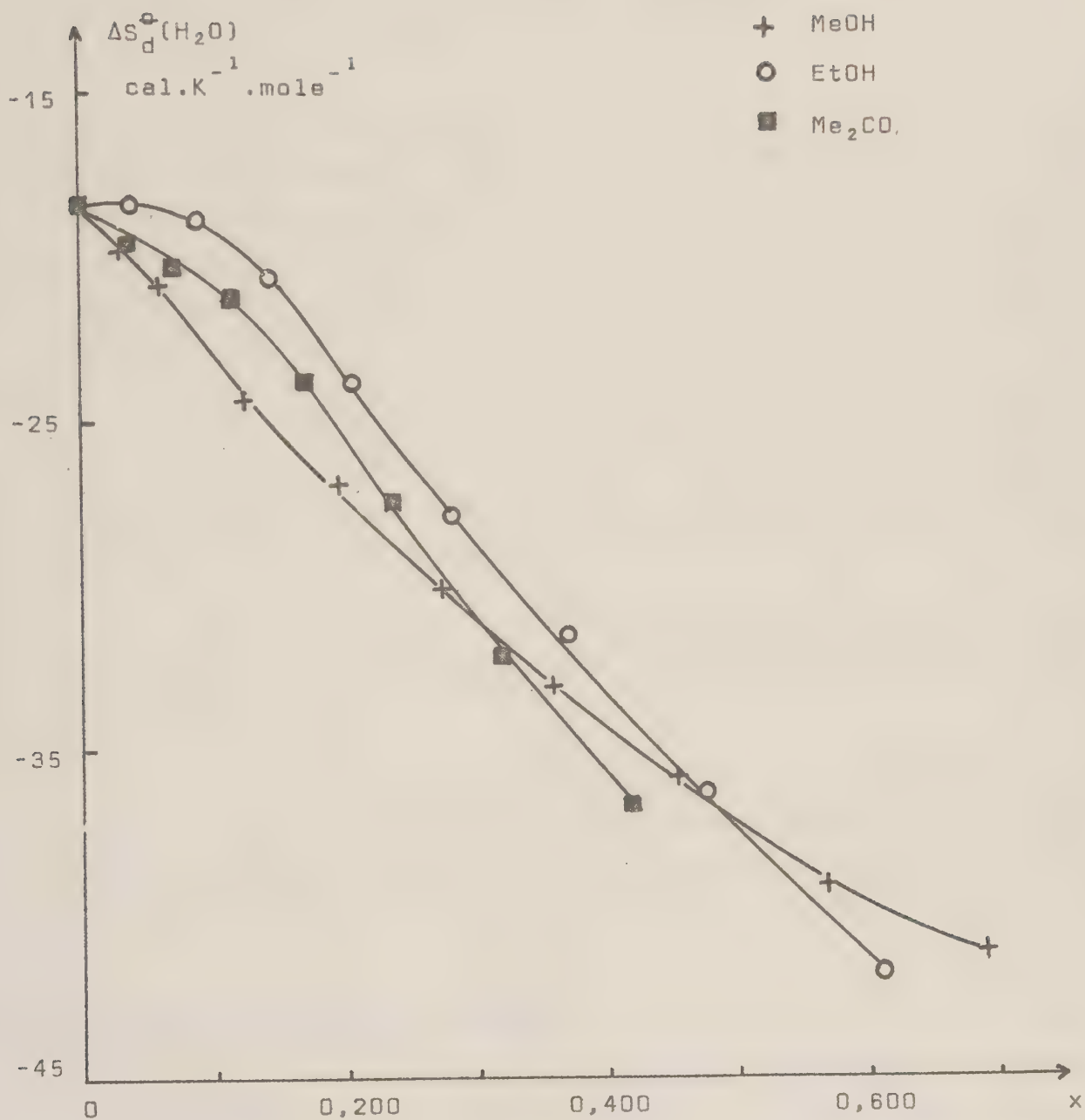


FIGURE 6 : Variation de l'entropie de dissociation de l'eau en fonction de la fraction molaire en solvant organique

INFLUENCE des SUBSTITUANTS sur l'ENTHALPIE et l'ENTROPIE

DE DISSOCIATION en MILIEU AQUEUX

Ce sont principalement les travaux de LAIDLER, d'HEPLER, de JORDAN et de leurs collaborateurs qui ont montré l'intérêt de la détermination des enthalpies de dissociation. Ces travaux concernent des pyridines méthylées sur le noyau (56), des anilines méthylées sur le noyau (57) des acides benzoïques substitués (58), des phénols substitués (59 à 63), des acides acétiques halogénés (64). Les résultats obtenus permettent de comparer les acides (ou les bases) non plus seulement d'après les valeurs de l'enthalpie libre de dissociation, mais encore d'après celles de l'enthalpie et de l'entropie dont elles sont fonctions. Les renseignements obtenus en séparant l'effet enthalpique de l'effet entropique rendent mieux compte des phénomènes qui accompagnent la dissociation des acides (ou des bases).

Nous avons alors entrepris l'étude de la dissociation en solution aqueuse de quelques acides acétiques et propioniques halogénés, puis celle de quelques amino acides.

Les travaux de certaines équipes contribuent à augmenter considérablement le nombre de résultats concernant les enthalpies et entropies de dissociation en milieu aqueux. Parmi les principales, citons celles de CHRISTENSEN (65 à 70), de WADSO (71 - 72), de VASIL'EV (73 à 76) et d'HEPLER (77 à 79).

ACIDES ACETIQUES et PROPIONIQUES HALOGENES .-

Les acides étudiés, les données nécessaires aux calculs des $\Delta H_D^\ominus(RH)$ et $\Delta S_D^\ominus(RH)$, et les résultats obtenus sont indiqués dans le TABLEAU VI.

Les valeurs que nous proposons sont comparées à celles trouvées dans la littérature : TABLEAU VII.

Les grandeurs définies dans le premier chapitre de cette seconde partie sont rassemblées dans le TABLEAU VIII.

TABLEAU VI : Grandeurs relatives à la dissociation de quelques acides acétiques et propioniques halogénés en solution aqueuse, à 298 K

R - COOH R	pK		$\Delta G_d^\ominus$	$-\Delta H_n^\ominus$	$-\Delta H_d^\ominus$	$-\Delta S_d^\ominus$
		réf	kcal.mole ⁻¹	kcal.mole ⁻¹	kcal.mole ⁻¹	cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹
CH ₃ —	4,756	80	6,49	13,61	0,09	22,1
FCH ₂ —	2,586	81	3,53	14,20	0,68	14,1
ClCH ₂ —	2,869	81	3,91	14,25	0,73	15,6
BrCH ₂ —	2,902	81	3,96	14,14	0,62	15,4
ICH ₂ —	3,175	81	4,33	14,68	1,16	18,4
Cl ₂ CH —	1,30	15	1,77	13,69	0,17	6,5
CH ₃ CH ₂ —	4,875	82	6,65	13,70	0,18	22,9
CH ₃ ClCH —	2,84	83	3,86	14,46	0,94	16,1
CH ₃ BrCH —	2,98	83	4,05	14,80	1,28	17,9
ClCH ₂ CH ₂ —	4,08	83	5,54	14,30	0,78	21,2
BrCH ₂ CH ₂ —	3,98	83	5,41	15,24	1,72	23,9
ICH ₂ CH ₂ —	4,08	83	5,54	14,90	1,38	23,2
CH ₃ Cl ₂ C —	2,06	83	2,80	13,97	0,45	10,9
ClCH ₂ ClCH —	2,85	83	3,87	13,69	0,17	13,6
BrCH ₂ BrCH —	2,33	83	3,17	15,41	1,89	17,0

TABEAU VII : Comparaison des résultats obtenus pour la dissociation des acides halogénés à ceux trouvés dans la littérature (T = 298K)

R - COOH R	$-\Delta H_d^\ominus$ déterminé	$-\Delta S_d^\ominus$ déterminé	$-\Delta H_d^\ominus$ littérature	$-\Delta S_d^\ominus$ littérature	Littérature	
	kcal.mole ⁻¹	cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹	kcal.mole ⁻¹	cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹	Méthode	Réf
CH ₃ —	0,09	22,1	0,09		E	84
			0,10	22,1	E	42
			0,11	22,1	E	80
			0,14		C	42
			0,07	22,0	C	85
			0,02	21,9	C	67
FCH ₂ —	0,68	14,1	1,39	16,5	E	61
ClCH ₂ —	0,73	15,6	1,12	16,9	E	81
			1,14	16,9	E	86
			1,17		E	87
			0,99	16,4	C	70
BrCH ₂ —	0,62	15,4	1,24	17,4	E	81
			1,10	17	C	70
ICH ₂ —	1,16	18,4	1,42	19,3	E	81
			1,21	18,6	C	70
Cl ₂ CH —	0,17	6,5	0,1	6	C	64
CH ₃ CH ₂ —	0,18	22,9	0,23	23,1	E	82
			0,17	22,9	E	42
			0,08	22,6	C	85
			0,14	22,8	C	67
CH ₃ ClCH —	0,94	16,1	1,50	18,2	C	67
CH ₃ BrCH —	1,28	17,9	1,31	18,0	C	67
ClCH ₂ CH ₂ —	0,78	21,2	0,32	19,3	C	67
			0,59		E	88
			0,51	20,0	C	70
BrCH ₂ CH ₂ —	1,72	23,9	0,32	19,3	C	67
			0,17	18,9	C	70

TABLEAU VIII : Grandeurs relatives à la dissociation de quelques acides acétiques et propioniques halogénés en solution aqueuse, à 298 K

R - COOH R	$-\Delta H_D^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta S_D^\ominus$ cal.K .mole ⁻¹	$\delta_R \Delta H_D^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$\delta_R \Delta S_D^\ominus$ cal.K .mole ⁻¹	$\delta_R \Delta H_D^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$\delta_R \Delta H_D^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	σ^* littérature (89)	σ^* déterminé
CH ₃ -	0,09	22,1	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00	
FC ₂ H-	0,68	14,1	- 0,59	8,0	- 2,83	2,24	1,10	
ClCH ₂ -	0,73	15,6	- 0,64	6,5	- 2,46	1,82	1,05	
BrCH ₂ -	0,62	15,4	- 0,53	6,7	- 2,41	1,88	1,00	
ICH ₂ -	1,16	18,4	- 1,07	3,7	- 2,11	1,04	0,85	
Cl ₂ CH -	0,17	6,5	- 0,08	15,6	- 4,45	4,37	1,94	
CH ₃ CH ₂ -	0,18	22,8	- 0,09	- 0,7	0,11	- 0,20	- 0,100	1,07
CH ₃ ClCH-	0,94	16,1	- 0,85	6,0	- 2,53	1,68		1,00
CH ₃ BrCH	1,28	17,9	- 1,19	4,2	- 2,37	1,18		
ClCH ₂ CH ₂ -	0,78	21,2	- 0,69	0,9	- 0,95	0,26	0,385	
BrCH ₂ CH ₂ -	1,72	23,9	- 1,63	- 1,8	- 1,13	- 0,50		0,47
ICH ₂ CH ₂ -	1,38	23,2	- 1,29	- 1,1	- 0,98	- 0,31		0,41
CH ₃ Cl ₂ C-	0,45	10,9	- 0,36	11,2	- 3,50	3,14		1,48
ClCH ₂ ClCH-	0,17	13,6	- 0,08	8,5	- 2,46	2,38		1,04
BrCH ₂ BrCH-	1,89	17,0	- 1,80	5,1	- 3,23	1,43		1,37

L'examen du TABLEAU VII montre que, si certaines des valeurs de $\Delta H_d^\ominus$ et $\Delta S_d^\ominus$ que nous proposons sont en bon accord avec celles obtenues par d'autres auteurs, d'autres en diffèrent nettement. Nous ne trouvons aucune explication à de tels écarts. Notons que, pour un acide donné, même les valeurs proposées successivement par une même équipe, présentent parfois des écarts appréciables. Précisons que ces écarts se retrouvent sur les valeurs dites externes; par contre, les différentes valeurs de $\Delta H_d^\ominus$ conduisent, à peu près, à une même valeur de $\Delta H_{d,int}^\ominus$.

Examinons maintenant les grandeurs dont les valeurs sont rassemblées dans le TABLEAU VIII. Nous avons dit précédemment que $\Delta H_{d,int}^\ominus$ (RH) et $\Delta H_{d,ext}^\ominus$ (RH) sont de signes contraires. Les effets internes et externes sur l'enthalpie de dissociation se compensent plus ou moins. Pour les acides étudiés, les valeurs de $\Delta H_d^\ominus$ (RH) sont négatives et comprises entre 0 et 2 kcal. mole⁻¹. Il semblerait que les effets externes prédominent.

D'après les résultats obtenus, il est possible de dire si la différence, mesurée par $\delta_R \Delta G_d^\ominus$ (RH), entre la force d'un acide et celle de l'acide de référence, est due à un effet entropique ou à un effet enthalpique. Ces renseignements sont notés dans le TABLEAU IX. On voit que l'effet entropique augmente en même temps que l'effet inductif. Nous avons dit que les écarts observés entre les entropies de dissociation d'une série homologue d'acides, sont principalement dus aux différences entre les pertes d'entropies accompagnant la solvatation des particules. Généralement, les valeurs de $\delta_R \Delta S_d^\ominus$ sont positives et se classent dans un ordre conforme au pouvoir inductif des substituants. Si nous supposons que $\Delta S_{solv.}^\ominus$ (RH) est du même ordre de grandeur que $\Delta S_{solv.}^\ominus$ (R_OH), nous pouvons en conclure que $\Delta S_{solv.}^\ominus$ (R_O⁻) a une valeur absolue supérieure à celle de $\Delta S_{solv.}^\ominus$ (R⁻). Cela signifie que la solvatation des anions halogénés affecte moins les possibilités de mouvement des particules par comparaison à la solvatation de l'ion acétate. Pour la plupart des acides halogénés nous avons vu que $\delta_R \Delta G_d^\ominus$ (RH) est dû à un effet entropique. L'ion acétate oriente davantage les molécules d'eau que les anions halogénés.

TABEAU IX : Comparaison des contributions enthalpique et entropique aux variations en fonction des substituants des enthalpies libres normales de dissociation des acides halogénés en solution aqueuse

$R-COOH$ R	Comparaison des contributions enthalpique et entropique aux valeurs de $\delta_R \Delta G_d^\ominus (RH)$
$ICH_2 -$ $CH_3BrCH -$ $BrCH_2BrCH -$	effet enthalpique $\approx$ effet entropique
$FCH_2 -$ $ClCH_2 -$ $BrCH_2 -$ $CH_3CH_2 -$ $CH_3ClCH -$	effet entropique de 2 à 4 fois supérieur à l'effet enthalpique
$CH_3Cl_2C -$	effet entropique de l'ordre de 10 fois supérieur à l'effet enthalpique
$Cl_2CH -$ $ClCH_2ClCH -$	effet entropique de l'ordre de 50 fois supérieur à l'effet enthalpique
$ClCH_2CH_2 -$ $BrCH_2CH_2 -$ $ICH_2CH_2 -$	effet enthalpique de 2 à 4 fois supérieur à l'effet entropique

Pour les acides acétiques, la substitution d'un hydrogène par un halogène se traduit par une variation de l'entropie de dissociation de l'ordre de 4 à 8 unités. D'après les données de la littérature (64) et conformément à l'un de nos résultats, cette variation est de l'ordre de 10 à 16 et de 20 à 21 unités d'entropie, respectivement pour les acides bi et tri substitués. Il apparaît que l'on pourrait attribuer un facteur entropique à un substituant : Dans le cas des acides acétiques, ce facteur serait de 6 à 7 unités d'entropie pour le brome, de 7 à 8 unités d'entropie pour le fluor. Pour obtenir $\Delta S_d^\ominus$ (BrCH_2COOH) il suffirait d'ajouter 6,5 à l'entropie de dissociation de l'acide acétique. Dans la série propionique, nous disposons de résultats moins nombreux. Il semble que ce facteur ait une valeur peu différente de celle qu'il avait dans le cas précédent, lorsque l'halogène est en position 2. La valeur de ce facteur est beaucoup plus faible quand le substituant est en position 3.

Les valeurs de $\delta_R \Delta H_{d,\text{int}}^\ominus$ (RH) se classent dans un ordre conforme à la force des acides. Cet ordre serait différent si, seul, intervenait l'effet inductif. L'acide dichloro-2,3 propionique devrait être plus fort que l'acide dibromo-2,3 ou chloro-2 propionique. De même, l'acide chloro-3 propionique devrait perdre plus facilement son proton que les acides bromo-3 ou iodo-3 propionique. Ces inversions d'acidité sont dues à des effets enthalpiques internes. Il nous est difficile d'en préciser la nature.

Enfin, nous avons considéré que la valeur de $\delta_R \Delta H_{d,\text{int}}^\ominus$ (RH) est proportionnelle à la polarité du substituant comparée à celle de CH_3 . TAFT (89) dresse un tableau de constantes σ^* reliées à la polarité des substituants pour des séries aliphatiques du type R-COOH . Nous trouvons dans ce tableau les valeurs de σ^* pour sept des substituants étudiés. Nous avons représenté, figure 7, $\delta_R \Delta H_{d,\text{int}}^\ominus$ (RH) = $f(\sigma^*)$. La corrélation est excellente. Nous pouvons essayer, dans ces conditions, de proposer des valeurs de σ^* pour les sept autres substituants étudiés. (TABLEAU VIII, dernière colonne).

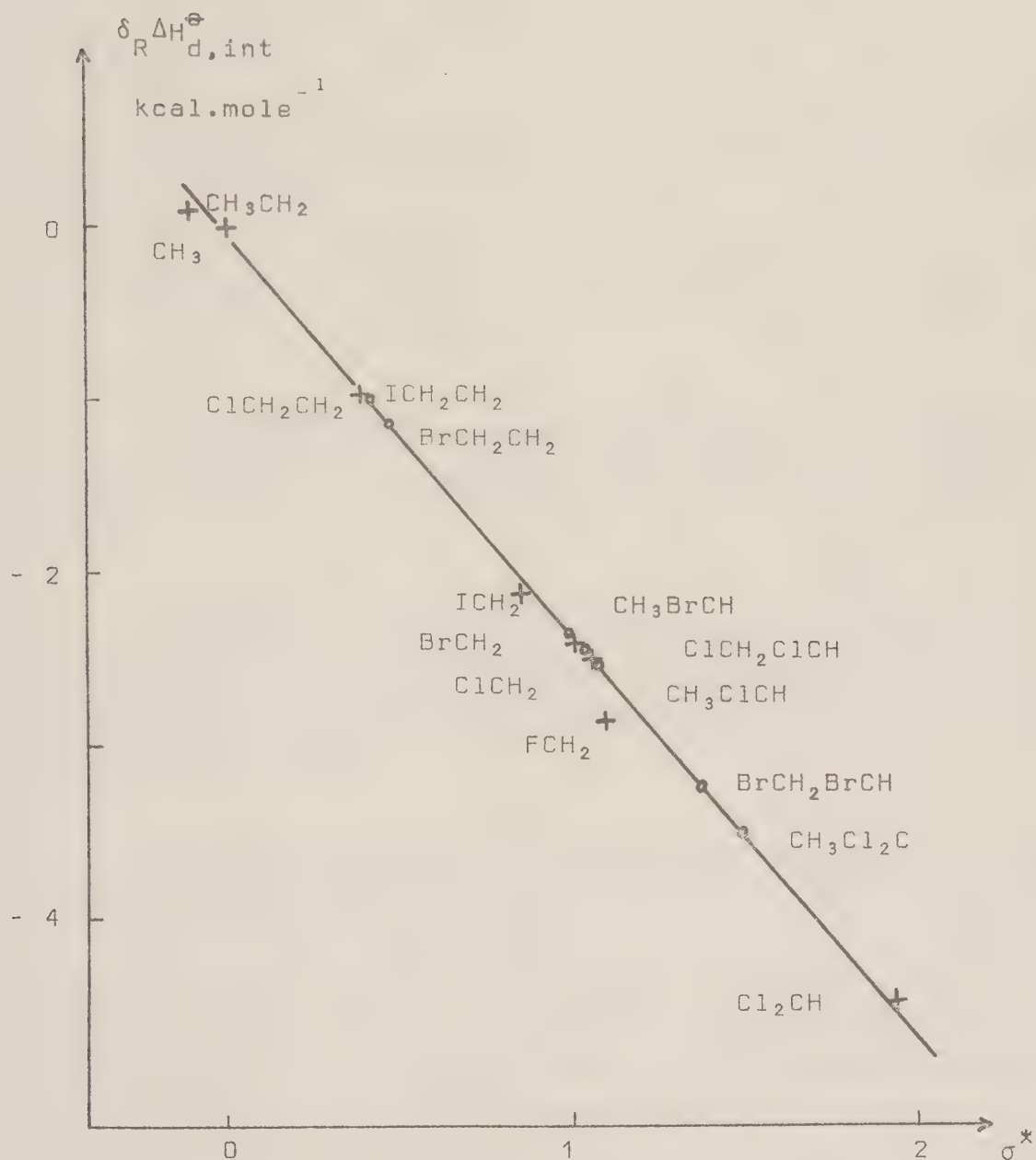
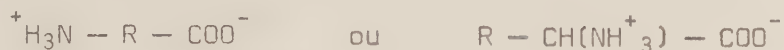


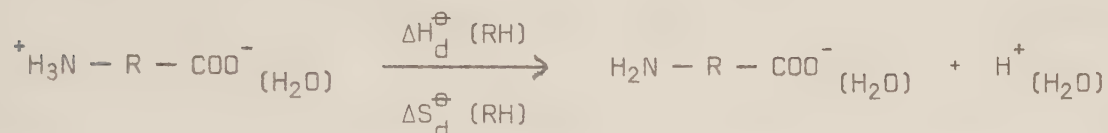
FIGURE 7 : Relation entre la polarité des substituants halogénés (σ^*) et $\delta_R \Delta H_{d,int}^\ominus$.

AMINO ACIDES .-

En solution aqueuse, les amino acides se présentent sous la forme d'ions dipolaires



Nous avons étudié seulement ce que l'on appelle habituellement la deuxième dissociation :



Les acides étudiés, les données nécessaires aux calculs des valeurs de $\Delta H_d^\ominus (\text{RH})$ et $\Delta S_d^\ominus (\text{RH})$, et les résultats obtenus, sont indiqués dans le TABLEAU X.

La comparaison (TABLEAU XI) des résultats que nous obtenons à ceux trouvés dans la littérature et déterminés, à deux exceptions près, par des méthodes électrochimiques, nous permet de constater qu'il n'y a entre ces valeurs aucun écart notable.

Les différentes grandeurs thermodynamiques précédemment définies sont rassemblées dans le TABLEAU XII.

Les valeurs de $\Delta H_d^\ominus (\text{RH})$ sont positives et comprises entre 10 et 12 kcal.mole⁻¹. Le cas des amino acides est très différent de celui des acides halogénés précédents. La valeur de $\Delta H_d^\ominus (\text{RH})$ est principalement déterminée par la valeur de $\Delta H_{d,\text{int}}^\ominus (\text{RH})$ positive et grande. Même si l'on considère, comme il est logique de le faire, que $\Delta H_{d,\text{ext}}^\ominus (\text{RH})$ a une valeur négative, ce terme ne compense que très peu la contribution de $\Delta H_{d,\text{int}}^\ominus (\text{RH})$ à $\Delta H_d^\ominus (\text{RH})$. Cela signifie d'une part que le proton est solidement fixé au reste de la molécule, R {d'après les valeurs de $\Delta H_{d,\text{int}}^\ominus (\text{RH})$ }, et d'autre part que les interactions

TABLEAU X : Grandeurs relatives à la dissociation de quelques
amino acides en solution aqueuse, à 298 K

R-COOH R	pK (90)	$\Delta G_d^\oplus$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta H_n^\oplus$ kcal.mole ⁻¹	$\Delta H_d^\oplus$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta S_d^\oplus$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹
CH ₃ -	4,756	6,49	13,61	- 0,09	22,1
NH ₂ -CH ₂ -	9,7796	13,29	2,88	10,64	8,9
NH ₂ -(CH ₂) ₂ -	10,235	13,90	2,25	11,27	8,8
NH ₂ -(CH ₂) ₃ -	10,5557	14,35	1,57	11,95	8,0
NH ₂ -(CH ₂) ₄ -	10,766	14,63	0,55	12,97	5,6
CH ₃ -CH(NH ₂) -	9,866	13,41	2,77	10,75	8,9
CH ₃ -CH ₂ -CH(NH ₂) -	9,830	13,36	2,68	10,84	8,5
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH(NH ₂) -	9,808	13,33	2,67	10,85	8,3
(CH ₃) ₂ - C(NH ₂) -	10,205	13,86	2,43	11,09	9,3
(CH ₃) ₂ - CH-CH(NH ₂) -	9,744	13,24	2,88	10,64	8,7
CH ₃ - NH - CH ₂ -	10,18	13,83	3,78	9,74	13,7
CH ₃ -CO-NH-CH ₂ -	3,68	5,00	13,73	- 0,21	17,5

TABLEAU XI : Comparaison des résultats obtenus pour la dissociation des amino acides à ceux trouvés dans la littérature (T = 298K)

R-COOH R	$\Delta H_d^\ominus$	$-\Delta S_d^\ominus$	$\Delta H_d^\ominus$	$-\Delta S_d^\ominus$	littérature	
	déterminé kcal.mole ⁻¹	déterminé cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹	littérature kcal.mole ⁻¹	littérature cal.mole ⁻¹ .K ⁻¹	Méthode	Réf
NH ₂ -CH ₂ -	10,64	8,9	10,60	9,2	E	42
			10,71		C	91
			10,55	9,4	E	92
			10,81	8	E	93
NH ₂ -(CH ₂) ₂ -	11,27	8,8	11,23	8,8	E	94-95
NH ₂ -(CH ₂) ₃ -	11,95	8,0	12,07	7,8	E	96
CH ₃ -CH(NH ₂)-	10,75	8,9	11,80	5,6	E	95
			11,54	6,4	E	97
			10,98	8,3	E	98
			10,96		C	99
CH ₃ -CH ₂ -CH(NH ₂)-	10,84	8,5	10,75	9,0	E	97
			10,69	9,1	E	98
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH(NH ₂)-	10,85	8,3	10,87	8,4	E	97
			10,83	8,6	E	98
(CH ₃) ₂ -C(NH ₂)-	11,09	9,3	11,58	7,8	E	97
			11,53	8,0	E	98
(CH ₃) ₂ -CH-CH(NH ₂)-	10,64	8,7	10,67	8,7	E	97
			10,65	8,8	E	98
CH ₃ -CO-NH-CH ₂ -	- 0,21	17,5	- 0,15	17,3	E	100

TABLEAU XII : Grandeurs relatives à la dissociation de quelques aminoacides
en solution aqueuse, à 298 K

R-COOH R	$\Delta H_D^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta S_D^\ominus$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹	$\delta_R \Delta H_D^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$\delta_R \Delta S_D^\ominus$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹	$\delta_R \Delta H_D^\ominus$, int. kcal.mole ⁻¹	$\delta_R \Delta H_D^\ominus$, ext. kcal.mole ⁻¹	σ^* déterminé	σ^* calculé
CH ₃ -	- 0,09	22,1	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
NH ₂ -CH ₂ -	10,64	8,9	10,73	13,2	7,04	3,69	2,93	2,92
NH ₂ -(CH ₂) ₂ -	11,27	8,8	11,36	13,3	7,64	3,72	3,18	3,18
NH ₂ -(CH ₂) ₃ -	11,95	8,0	12,04	14,1	8,09	3,95	3,37	3,37
NH ₂ -(CH ₂) ₄ -	12,97	5,6	13,06	16,5	8,44	4,62	3,52	3,49
CH ₃ -CH(NH ₂)-	10,75	8,9	10,84	13,2	7,15	3,69	2,98	2,97
CH ₃ -CH ₂ -CH(NH ₂)-	10,84	8,5	10,93	13,6	7,12	3,81	2,97	2,95
CH ₃ -(CH ₂) ₂ -CH(NH ₂)-	10,85	8,3	10,94	13,8	7,08	3,86	2,95	2,94
(CH ₃) ₂ -C(NH ₂)-	11,09	9,3	11,18	12,8	7,60	3,58	3,16	3,17
(CH ₃) ₂ -CH-CH(NH ₂)-	10,64	8,7	10,73	13,4	6,98	3,75	2,91	2,90
CH ₃ -NH-CH ₂ -	9,74	13,7	9,83	8,4	7,48	2,35	3,11	3,15
CH ₃ -CO-NH-CH ₂ -	- 0,21	17,5	- 0,12	4,6	- 1,41	1,29	-0,59	-0,63

molécules-solvant sont comparables aux interactions ions-solvant (d'après les valeurs de $\Delta H_{d,ext}^{\oplus}$), ce qui confirme ce que l'on sait des molécules d'acides en solution aqueuse.

$\Delta S_d^{\oplus}(RH)$ a une valeur voisine de -8 à $-9 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$. En général, pour les acides carboxyliques qui se présentent en solution sous forme de molécules neutres et dont la dissociation donne naissance à des particules chargées, $\Delta S_d^{\oplus}(RH)$ a une valeur comprise entre -15 et $-18 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$. La N acétylglycine est à classer dans ce groupe, comme le confirme la valeur de l'enthalpie de dissociation.

La valeur $-5,6 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mole}^{-1}$ de $\Delta S_d^{\oplus}$ pour l'acide amino-5. valériannique (de même que la valeur de $\Delta H_{d,ext}^{\oplus}$) semble indiquer que l'allongement de la chaîne, donc l'éloignement des charges du dipôle, permet d'avoir des interactions molécule-solvant de même importance que les interactions ions-solvant.

Comme on pouvait le supposer d'après ce qui précède, le calcul montre que les valeurs de $\delta_R \Delta G_d^{\oplus}(RH)$ sont principalement fixées par les contributions enthalpiques qui sont de 2 à 4 fois supérieures aux contributions entropiques. Par contre, pour la N acétylglycine, l'effet entropique est de l'ordre de 10 fois supérieur à l'effet enthalpique.

Enfin, nous nous sommes intéressé aux valeurs des constantes σ^*

$$\delta_R \Delta H_{d,int}^{\oplus}(RH) = k\sigma^*$$

En supposant que le coefficient de proportionnalité k est le même quel que soit R , nous avons, à partir de la valeur $k = -2410 \text{ cal.mole}^{-1}$ (obtenue lors de l'étude des acides acétiques et propioniques halogénés) et des valeurs de $\delta_R \Delta H_{d,int}^{\oplus}(RH)$, déterminé des valeurs de σ^* .

Nous avons comparé les valeurs ainsi obtenues à celles calculées à partir de la relation $\log \frac{K}{K_0} = \rho^* \sigma^*$ avec $\rho^* = 1,721$ (89). L'accord entre ces valeurs est excellent.

INFLUENCE DU SOLVANT SUR L'ENTHALPIE ET L'ENTROPIE DE

DISSOCIATION D'UN ACIDE

L'utilisation des méthodes calorimétriques a permis, au cours des dernières années, de rassembler un certain nombre de résultats concernant les grandeurs thermodynamiques des équilibres acide-base en solution aqueuse.

Rappelons que LARSON et HEPLER (53) viennent de publier à ce sujet un article de mise au point très intéressant. Dans leur conclusion, ces auteurs souhaitent que de telles études se multiplient non seulement en milieu aqueux mais aussi en solvant mixte hydroorganique.

Nous ne trouvons que quelques travaux effectués dans ces milieux et les auteurs ne déterminent souvent que les constantes d'équilibre à 298 K. Même quand les constantes d'équilibre sont déterminées à différentes températures, elles ne concernent que quelques pourcentages de solvant organique et d'eau.

Par exemple, en milieu eau-méthanol, l'étude de la dissociation en fonction de la température a été faite dans les mélanges contenant 10 et 20 % en poids de méthanol pour les acides propionique (101), acétique (102) et benzoïque (103) ainsi que 50 % pour l'acide acétique (104).

Signalons encore quelques résultats concernant les mélanges eau-éthanol pour l'acide propionique (101); les mélanges eau-isopropanol pour les acides propionique (105), n-butyrique (106), la β -alanine (94).

Par contre, l'étude de GOFFREDI et SHEDLOVSKY (107) concernant la dissociation de l'acide acétique dans les milieux eau-1 propanol, couvre toute la gamme des mélanges et nous utiliserons leurs résultats pour calculer $\Delta^S H_d^+$ et $\Delta^S S_d^+(\text{CH}_3\text{COOH})$.

A notre connaissance, seul HEPLER et coll. (52) a abordé l'étude de la dissociation dans ces milieux par calorimétrie.

Nous donnerons et discuterons ici les résultats concernant la dissociation des acides acétique et benzoïque dans les milieux eau-méthanol, eau-éthanol et eau-acétone contenant au maximum 80 % en poids de solvant organique.

LES MILIEUX EAU-METHANOL .-

Les résultats obtenus, les données nécessaires au calcul des grandeurs précédemment définies et leurs valeurs sont rassemblés, respectivement pour les acides acétique et benzoïque, dans les TABLEAUX XIII et XIV.

Les figures 8 et 9 représentent respectivement les variations de $\Delta^S H_d^\oplus$ et $\Delta^S S_d^\oplus$ en fonction de x , fraction molaire du méthanol dans le solvant. Remarquons qu'il suffit de changer l'origine des ordonnées sur les figures précédentes pour représenter les variations de ${}^S\delta\Delta H_{d,ext}^\oplus$ et ${}^S\delta\Delta S_{d,ext}^\oplus$ en fonction de x .

- Cas de l'acide acétique :

Pour $0 < x_{\text{MeOH}} < 0,50$, ${}^S\delta\Delta H_{d,ext}^\oplus$ est positif: l'enthalpie de transfert des ions est supérieure à celle de la molécule. La différence entre ces deux termes augmente jusqu'à $x_{\text{MeOH}} = 0,20$, puis diminue et s'annule pour $x_{\text{MeOH}} = 0,50$. Les enthalpies de transfert des ions et de la molécule sont alors égales.

Pour $x_{\text{MeOH}} > 0,50$, ${}^S\delta\Delta H_{d,ext}^\oplus$ est négatif: l'enthalpie de transfert de la molécule devient supérieure à celle des ions et l'écart entre ces termes augmente en même temps que x_{MeOH} .

L'entropie de transfert des ions est égale à celle de la molécule pour $0 < x_{\text{MeOH}} < 0,20$. Elle lui devient inférieure pour $x_{\text{MeOH}} > 0,20$ et l'écart entre ces termes augmente en même temps que x_{MeOH} .

TABLEAU XIII : Grandeurs thermodynamiques de dissociation de CH_3COOH
dans les mélanges eau-méthanol, à 298 K

MeOH % en Poids	x_{MeOH}	$\Delta^s G_d^\ominus$ kcal.mole ⁻¹ (108-109)	$-\Delta^s H_n^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$\Delta^s H_d^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta^s S_d^\ominus$ cal.K ⁻¹ mole ⁻¹	$^s \delta \Delta S_{d,\text{ext}}^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$^s \delta \Delta S_{d,\text{ext}}^\ominus$ cal.K ⁻¹ mole ⁻¹
0,00	0,000	6,49	13,61	- 0,09	22,1	0,00	0,0
5,00	0,0290	6,56	13,25	- 0,10	22,3	- 0,01	- 0,2
10,0	0,0588	6,69	12,60	0,25	21,6	0,34	0,5
20,0	0,123	6,92	11,50	0,35	22,0	0,44	0,1
30,0	0,194	7,17	10,50	0,60	22,0	0,69	0,1
40,0	0,273	7,45	9,80	0,40	23,7	0,49	- 1,6
50,0	0,360	7,76	9,20	0,15	25,5	0,24	- 3,4
60,0	0,457	8,09	8,50	0,10	26,8	0,19	- 4,7
70,0	0,568	8,55	7,95	- 0,20	29,4	- 0,11	- 7,3
80,0	0,692	9,12	7,65	- 0,30	31,6	- 0,21	- 9,5

TABLEAU XIV : Grandeurs thermodynamiques de dissociation de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-méthanol, à 298 K

MeOH % en poids	x_{MeOH}	$\Delta^s G_d^\ominus$ kcal.mole ⁻¹ (108)	$-\Delta^s H_n^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$\Delta^s H_d^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta^s S_d^\ominus$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹	$^s \delta \Delta H_{d,\text{ext}}^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$^s \delta \Delta S_{d,\text{ext}}^\ominus$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹
0,00	0,000	5,71	13,42	0,10	18,8	0,00	0,0
5,00	0,0290	5,85	13,00	0,15	19,1	0,05	0,3
10,0	0,0588	5,95	12,60	0,25	19,2	0,15	0,4
20,0	0,123	6,25	11,65	0,20	20,2	0,10	1,4
30,0	0,194	6,59	10,65	0,45	20,6	0,35	1,8
40,0	0,273	6,96	9,55	0,65	21,2	0,55	2,4
50,0	0,360	7,35	8,65	0,70	22,3	0,60	3,5
60,0	0,457	7,77	8,05	0,55	24,2	0,45	5,4
70,0	0,568	8,23	7,35	0,40	26,3	0,30	7,5
80,0	0,692	8,82	7,05	0,30	28,6	0,20	9,8

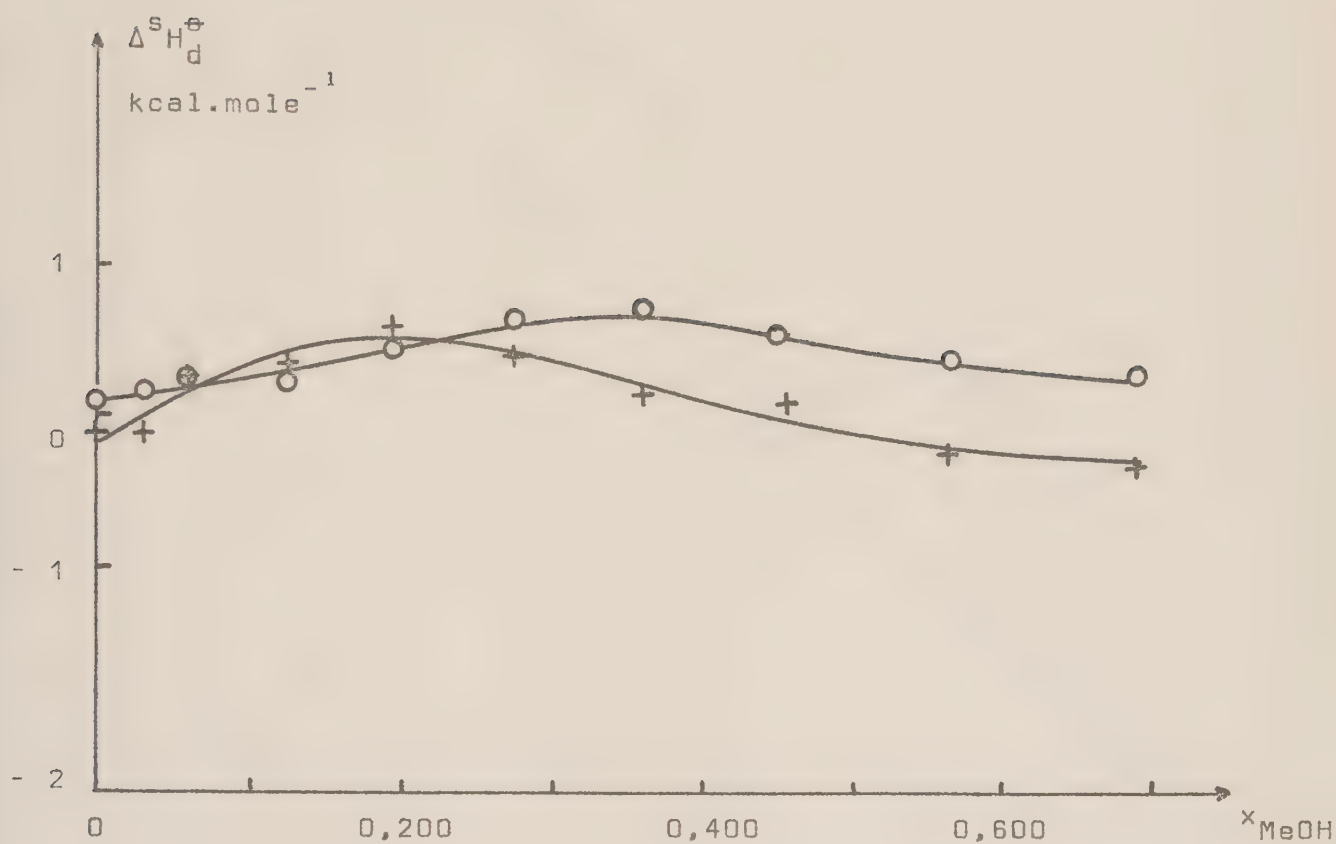


FIGURE 8 : Variation de l'enthalpie de dissociation des acides acétique (+) et benzoïque (o) en fonction de la fraction molaire en méthanol dans le solvant

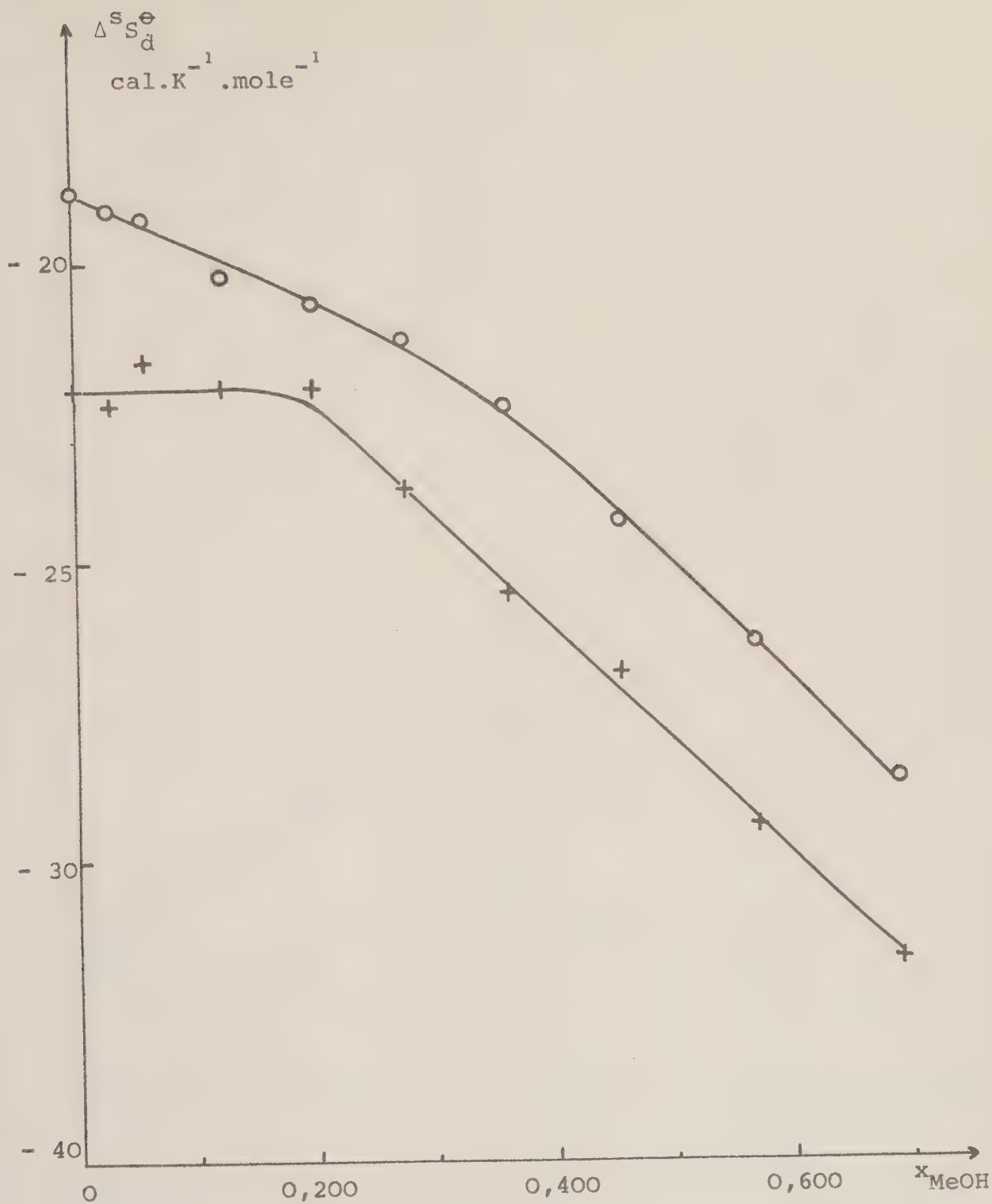


FIGURE 9 : Variation de l'entropie de dissociation des acides acétique (+) et benzoïque (o) en fonction de la fraction molaire en méthanol dans le solvant

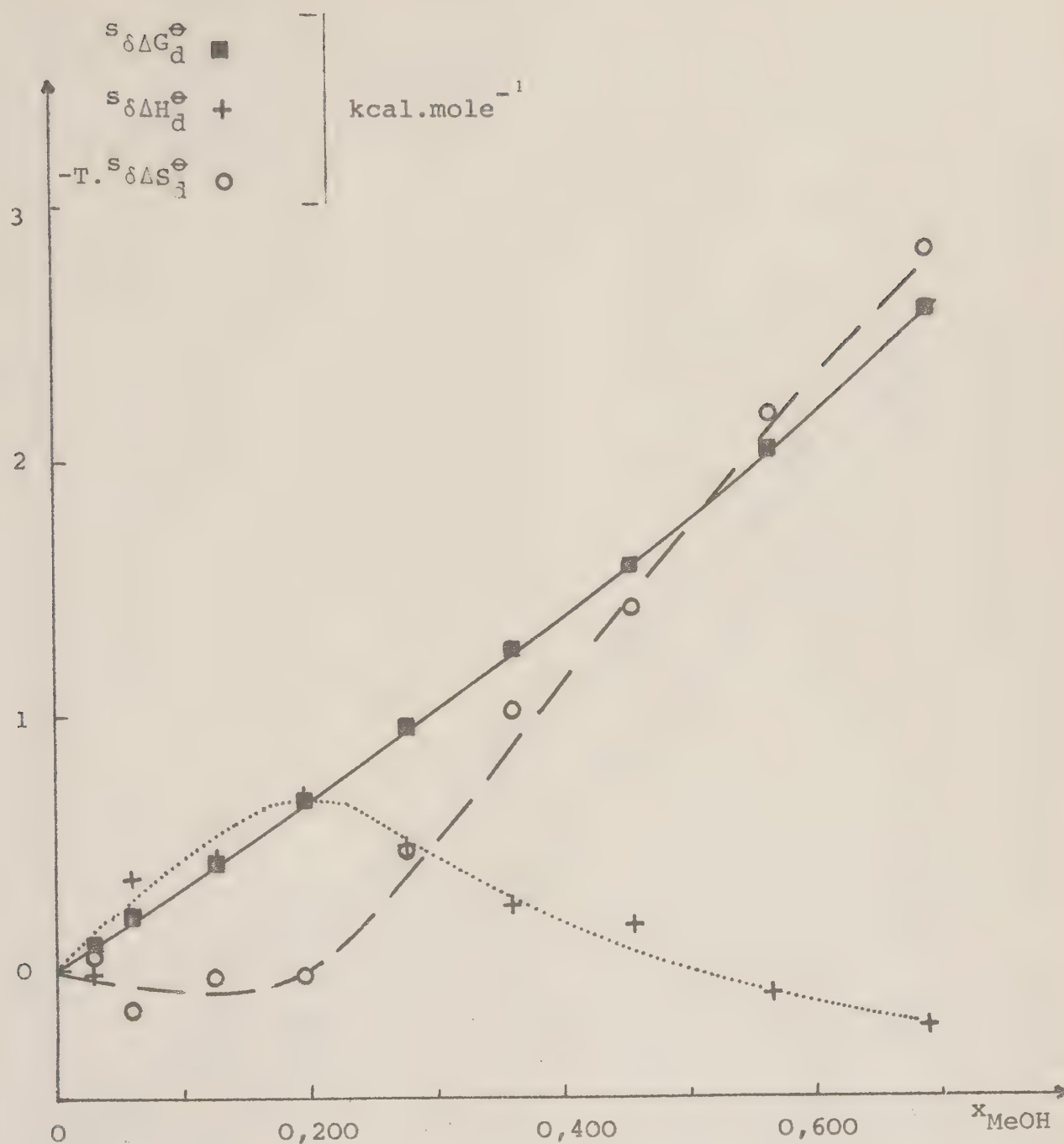


FIGURE 10 : Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-méthanol

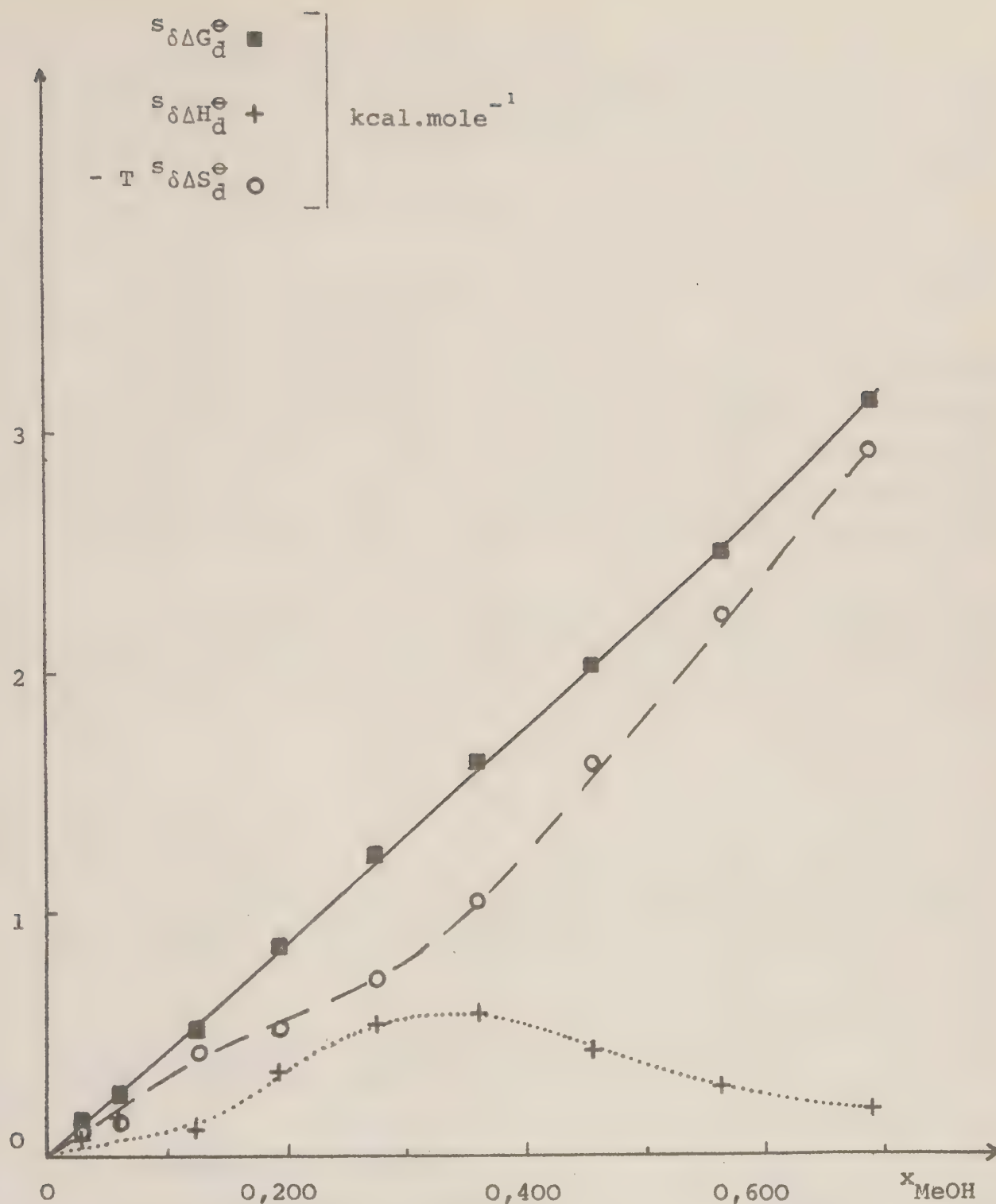


FIGURE 11 : Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-méthanol

La figure 10 met en évidence les contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide acétique en fonction de x_{MeOH} . La diminution d'acidité, due à un effet enthalpique, pour les faibles teneurs en méthanol ($0 < x_{\text{MeOH}} < 0,25$), provient ensuite d'un effet entropique croissant avec x_{MeOH} .

- Cas de l'acide benzoïque :

Quel que soit x_{MeOH} , l'enthalpie de transfert des ions est supérieure à celle de la molécule tandis que l'entropie de transfert de la molécule est supérieure à celle des ions. La différence entre les enthalpies de transfert augmente jusqu'à $x_{\text{MeOH}} = 0,35$, puis diminue. L'écart entre les entropies de transfert augmente d'abord lentement, puis rapidement pour $x_{\text{MeOH}} > 0,35$.

Nous constatons, figure 11, que la diminution d'acidité de l'acide benzoïque en fonction de x_{MeOH} est d'abord due à un effet enthalpique, puis aux effets enthalpique et entropique, enfin principalement à un effet entropique.

LES MILIEUX EAU-ETHANOL .-

Les résultats obtenus, les données nécessaires au calcul des grandeurs précédemment définies et leurs valeurs sont rassemblés respectivement pour les acides acétique et benzoïque dans les TABLEAUX XV et XVI.

Les figures 12 et 13 représentent respectivement les variations de $\Delta^{\text{S}}\text{H}_d^{\oplus}$ et $\Delta^{\text{S}}\text{S}_d^{\oplus}$ en fonction de x_{EtOH} .

- Cas de l'acide acétique :

Les enthalpies de transfert des ions et de la molécule sont égales pour $0 < x_{\text{EtOH}} < 0,20$. L'enthalpie de transfert de la molécule devient supérieure à celle des ions et l'écart entre ces termes augmente quand $x_{\text{EtOH}} > 0,20$.

TABLEAU XV : Grandeurs thermodynamiques de dissociation de
l'acide acétique dans les mélanges eau-éthanol, à 298 K

EtOH % en poids	x_{EtOH}	$\Delta G_d^{\ominus}$ kcal.mole ⁻¹ (110 à 112)	$-\Delta H_n^{\ominus}$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta H_d^{\ominus}$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta S_d^{\ominus}$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹	$-\delta\Delta H_{d,\text{ext}}^{\ominus}$ kcal.mole ⁻¹	$-\delta\Delta S_{d,\text{ext}}^{\ominus}$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹
0,00	0,000	6,49	13,61	0,09	22,1	0,00	0,0
10,0	0,0417	6,72	13,92	0,17	23,0	0,08	0,9
17,0	0,0750	6,90	13,90	0,10	23,5	0,01	1,4
20,0	0,0891	6,97	13,92	0,11	23,8	0,02	1,7
26,0	0,125	7,16	13,75	0,10	24,4	0,01	2,3
30,0	0,144	7,26	13,62	0,10	24,7	0,01	2,6
35,0	0,175	7,41	13,30	0,13	25,3	0,04	3,2
40,0	0,207	7,57	12,91	0,15	25,9	0,06	3,8
50,0	0,281	7,91	12,26	0,40	27,9	0,31	5,8
60,0	0,370	8,32	11,65	0,50	29,6	0,41	7,5
70,0	0,477	8,80	10,85	0,72	31,9	0,63	9,8
80,0	0,610	9,31	10,34	1,24	35,4	1,15	13,3

TABLEAU XVI : Grandeurs thermodynamiques de dissociation de
l'acide benzoïque dans les mélanges eau-éthanol, à 298 K

EtOH % en poids	x_{EtOH}	$\Delta^s G_d^\ominus$ kcal.mole ⁻¹ (110 à 112)	$-\Delta^s H_n^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$\Delta^s H_d^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta^s S_d^\ominus$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹	$^s \Delta H_{d,\text{ext}}^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$-^s \Delta S_{d,\text{ext}}^\ominus$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹
0,00	0,000	5,71	13,42	0,10	18,8	0,00	0,0
10,0	0,0417	6,14	13,81	- 0,06	20,8	- 0,16	2,0
17,0	0,0750	6,38	13,95	- 0,15	21,9	- 0,25	3,1
20,0	0,0891	6,49	13,96	- 0,15	22,3	- 0,25	3,5
26,0	0,125	6,74	13,60	0,05	22,4	- 0,05	3,6
30,0	0,144	6,88	13,05	0,47	21,5	0,37	2,7
35,0	0,175	7,09	12,40	0,77	21,2	0,67	2,4
40,0	0,207	7,30	11,71	1,05	21,0	0,95	2,2
50,0	0,281	7,72	10,84	1,02	22,5	0,92	3,7
60,0	0,370	8,16	10,29	0,86	24,5	0,76	5,7
70,0	0,477	8,62	9,81	0,32	27,8	0,22	9,0
80,0	0,610	9,19	9,18	- 0,08	31,1	- 0,18	12,3

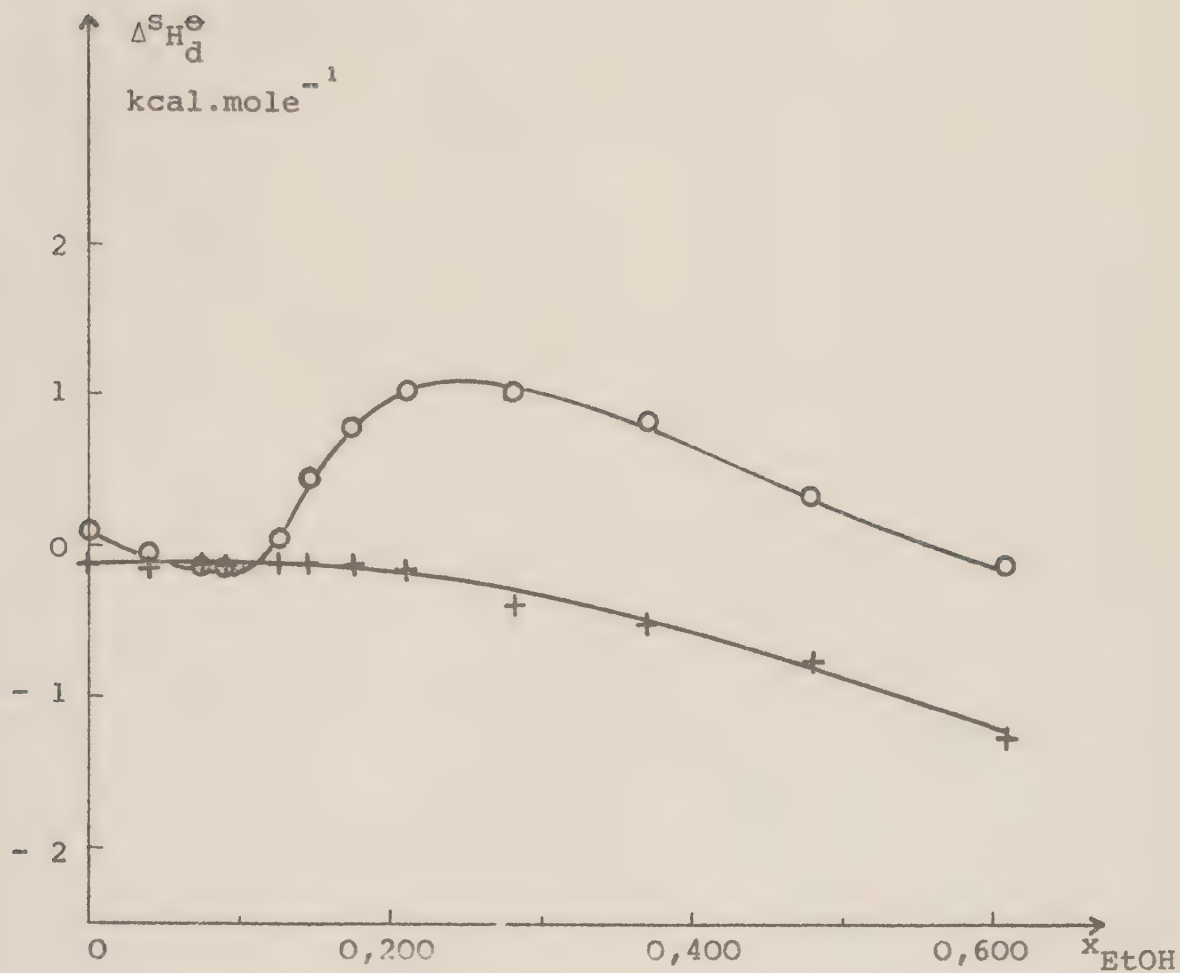


FIGURE 12 : Variation de l'enthalpie de dissociation des acides acétique (+) et benzoïque (o) en fonction de la fraction molaire en éthanol dans le solvant

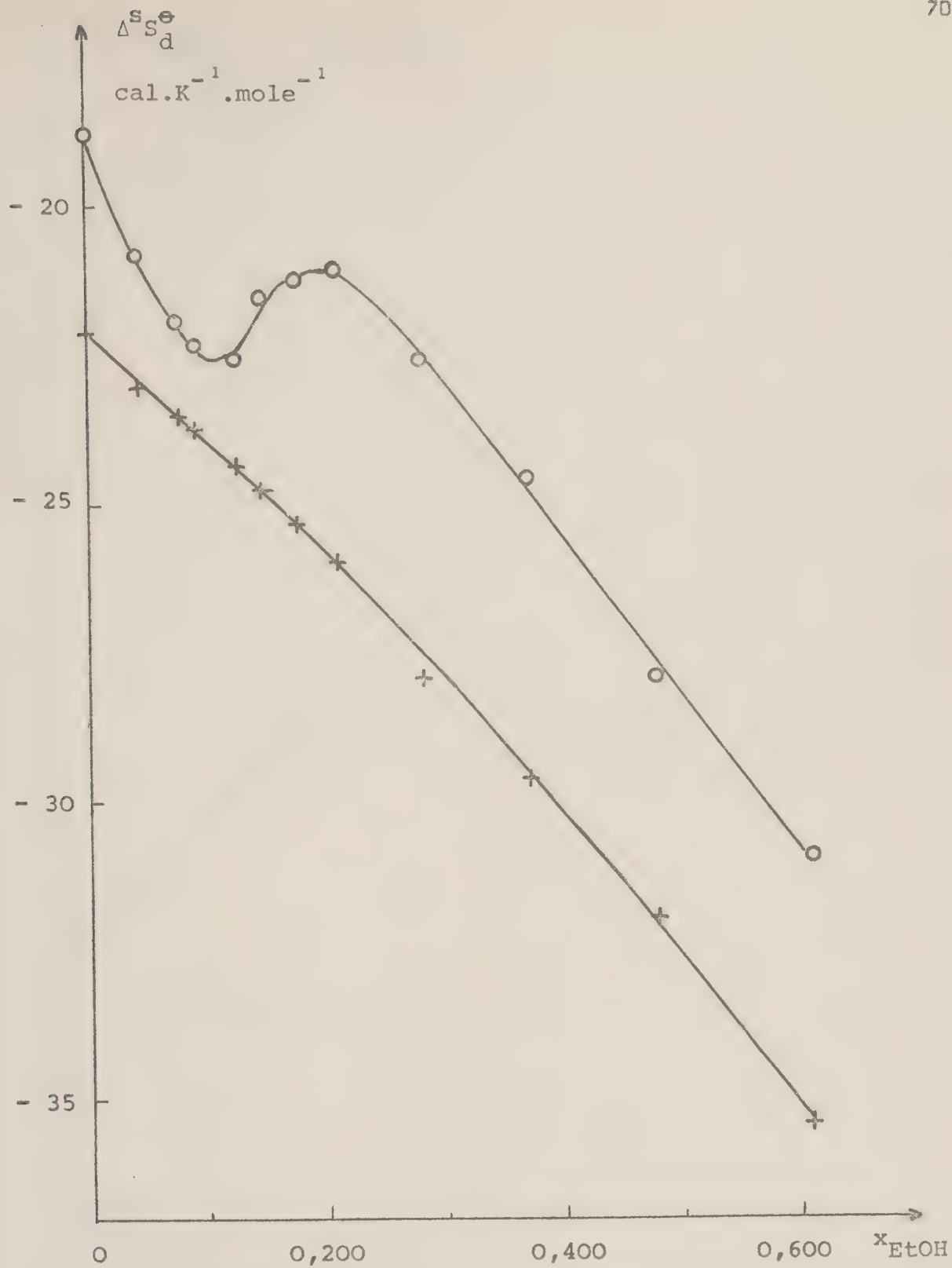


FIGURE 13 : Variation de l'entropie de dissociation des
 acides acétique (+) et benzoïque (o) en fonction de la
 fraction molaire en éthanol dans le solvant

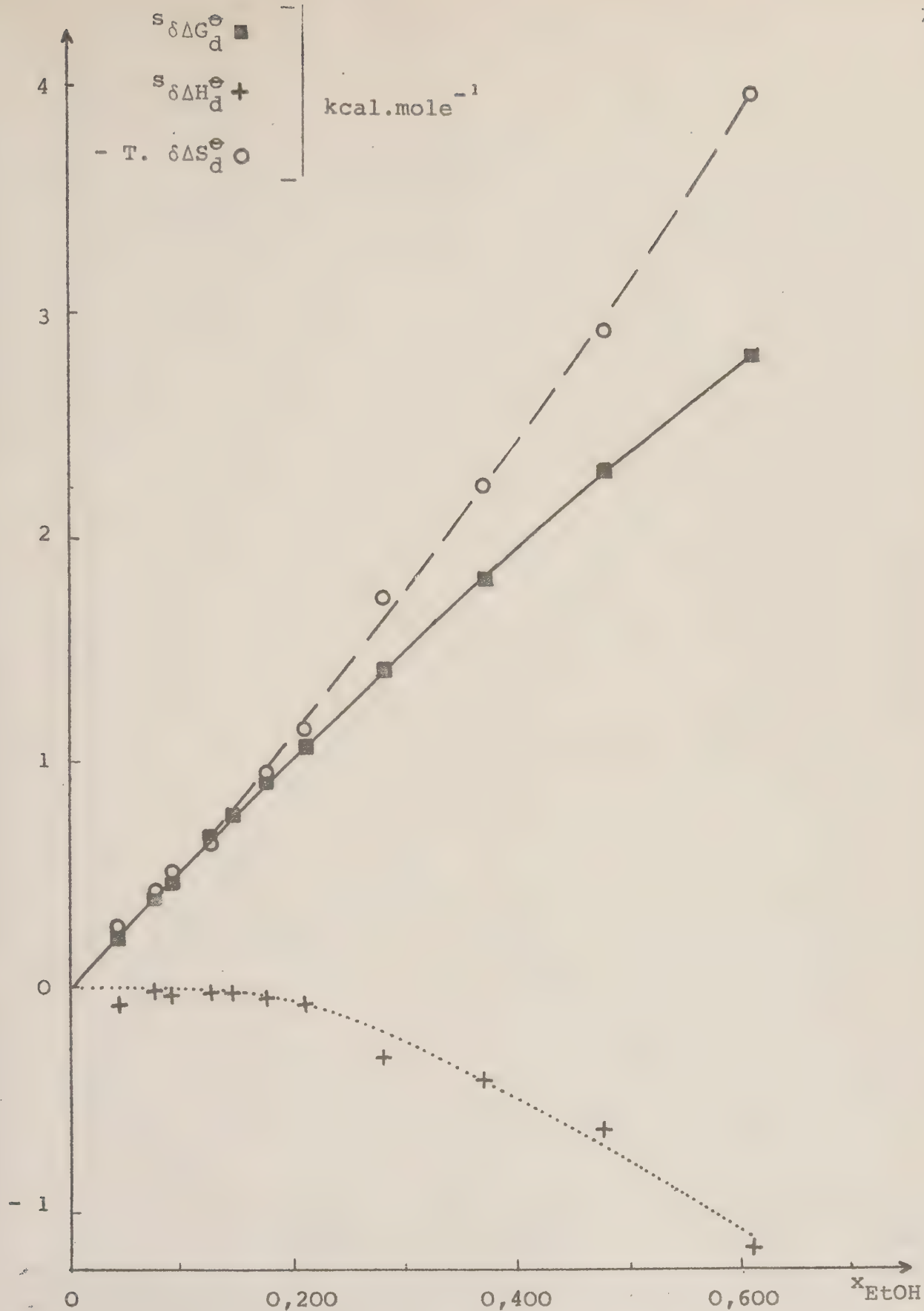


FIGURE 14 : Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-éthanol

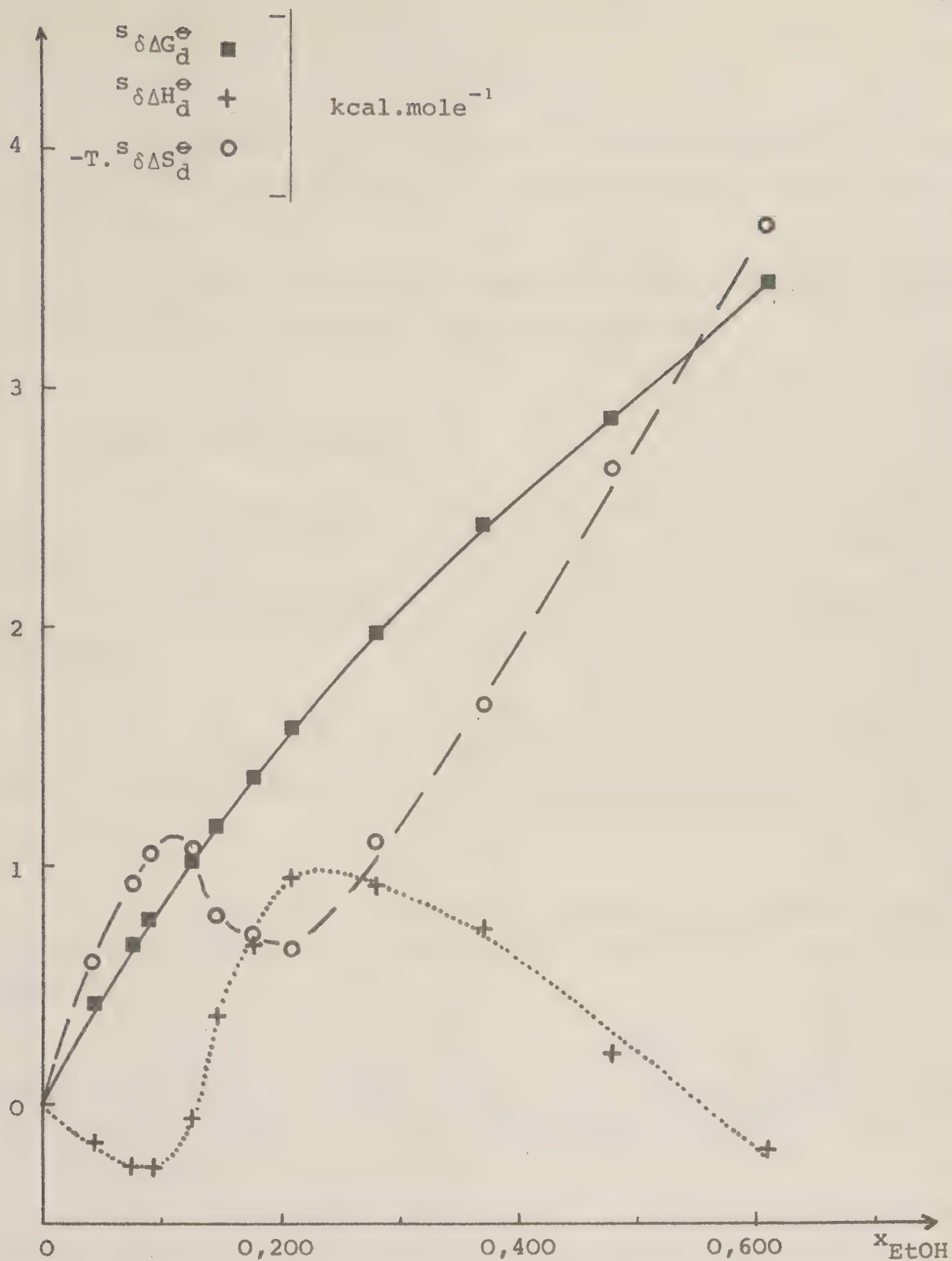


FIGURE 15 : Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-éthanol

Quel que soit x_{EtOH} , l'entropie de transfert des ions a une valeur inférieure à celle de la molécule et la différence entre ces termes augmente en même temps que x_{EtOH} .

La figure 14 montre que la diminution d'acidité de l'acide acétique en fonction de x_{EtOH} est toujours due à l'effet entropique.

- Cas de l'acide benzoïque :

Pour $0 < x_{\text{EtOH}} < 0,12$, $^s\Delta H_{d,\text{ext}}^\oplus$ est négatif: l'enthalpie de transfert de la molécule est supérieure à celle des ions. L'écart entre ces deux termes augmente jusqu'à $x_{\text{EtOH}} = 0,09$, puis diminue et s'annule pour $x_{\text{EtOH}} = 0,12$. Les enthalpies de transfert des ions et de la molécule sont alors égales.

Pour $0,12 < x_{\text{EtOH}} < 0,57$, $^s\Delta H_{d,\text{ext}}^\oplus$ est positif: l'enthalpie de transfert des ions est supérieure à celle de la molécule. La différence entre ces deux termes augmente jusqu'à $x_{\text{EtOH}} = 0,25$, puis diminue et s'annule pour $x_{\text{EtOH}} = 0,57$.

Pour $x_{\text{EtOH}} > 0,57$, l'enthalpie de transfert de la molécule est à nouveau supérieure à celle des ions et l'écart augmente en même temps que x_{EtOH} .

L'entropie de transfert des ions a, dans tous les cas, une valeur inférieure à celle de la molécule. L'écart entre ces valeurs augmente d'abord, puis diminue pour $0,12 < x_{\text{EtOH}} < 0,25$, et augmente à nouveau.

La figure 15 montre que l'augmentation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide benzoïque en fonction de x_{EtOH} est due à un effet entropique pour $x_{\text{EtOH}} < 0,12$. Pour $0,12 < x_{\text{EtOH}} < 0,30$, les effets enthalpique et entropique contribuent simultanément à la diminution d'acidité. Enfin, pour $x_{\text{EtOH}} > 0,30$, elle est due presque uniquement à l'effet entropique.

LES MILIEUX EAU-ACETONE .-

Les résultats obtenus, les données nécessaires au calcul des grandeurs précédemment définies et leurs valeurs sont rassemblés respectivement pour les acides acétique et benzoïque dans les TABLEAUX XVII et XVIII.

Les figures 16 et 17 représentent respectivement les variations de $\Delta^S H_d^\oplus$ et $\Delta^S S_d^\oplus$ en fonction de x_{Me_2CO} .

- Cas de l'acide acétique :

$^S \Delta H_{d,ext}^\oplus$ est négatif ou nul. Pour $0 < x_{Me_2CO} < 0,075$, l'enthalpie de transfert de la molécule est supérieure à celle des ions. L'écart entre ces deux termes augmente jusqu'à $x_{Me_2CO} = 0,035$, puis diminue et s'annule pour $x_{Me_2CO} = 0,075$. Pour $x_{Me_2CO} > 0,075$, l'écart entre l'enthalpie de transfert de la molécule et celle des ions augmente en même temps que x_{Me_2CO} .

L'entropie de transfert des ions est inférieure à celle de la molécule. La différence entre ces deux termes augmente en même temps que x_{Me_2CO} sauf pour $0,035 < x_{Me_2CO} < 0,075$, où l'écart reste à peu près constant.

On voit, figure 18, que la diminution de l'acidité de l'acide acétique en fonction de x_{Me_2CO} est uniquement due à un effet entropique important.

- Cas de l'acide benzoïque :

Pour $0 < x_{Me_2CO} < 0,10$, $^S \Delta H_{d,ext}^\oplus$ est négatif: l'enthalpie de transfert de la molécule est légèrement supérieure à celle des ions. L'écart croît, puis diminue et s'annule pour $x_{Me_2CO} = 0,10$.

Pour $x > 0,10$, l'enthalpie de transfert des ions est supérieure à celle de la molécule. La différence entre ces deux termes augmente jusqu'à $x_{Me_2CO} = 0,17$, puis demeure constante pour $x_{Me_2CO} > 0,17$.

TABLEAU XVII : Grandeurs thermodynamiques de dissociation de
l'acide acétique dans les mélanges eau-acétone, à 298 K

Me ₂ CO % en poids	x _{Me₂CO}	$\Delta G_d^{\ominus}$ kcal.mole ⁻¹ (113)	$-\Delta H_n^{\ominus}$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta H_d^{\ominus}$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta S_d^{\ominus}$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹	$^s\delta\Delta H_{d,ext}^{\ominus}$ kcal.mole ⁻¹	$^s\delta\Delta S_{d,ext}^{\ominus}$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹
0,00	0,000	6,49	13,61	0,09	22,1	0,00	0,0
5,00	0,0160	6,63	13,73	0,28	23,2	- 0,19	1,1
10,0	0,0330	6,81	13,80	0,35	24,0	- 0,26	1,9
15,0	0,0520	7,00	13,75	0,25	24,3	- 0,16	2,2
20,0	0,0720	7,19	13,65	0,07	24,4	0,02	2,3
25,0	0,0940	7,42	13,75	0,10	25,2	- 0,01	3,1
30,0	0,117	7,65	13,77	0,14	26,1	- 0,05	4,0
40,0	0,171	8,17	13,51	0,23	28,2	- 0,14	6,1
50,0	0,237	8,77	13,08	0,35	30,6	- 0,26	8,5
60,0	0,318	9,53	12,46	0,46	33,5	- 0,37	11,4
70,0	0,420	10,46	11,99	0,59	37,1	- 0,50	15,0

TABLEAU XVIII : Grandeurs thermodynamiques de dissociation de
l'acide benzoïque dans les mélanges eau-acétone, à 298 K

Me_2CO % en poids	$x_{\text{Me}_2\text{CO}}$	$\Delta G_d^{\text{S},\ominus}$ kcal.mole ⁻¹ (114)	$-\Delta H_n^{\text{S},\ominus}$ kcal.mole ⁻¹	$\Delta H_d^{\text{S},\ominus}$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta S_d^{\text{S},\ominus}$ cal.K ⁻¹ mole ⁻¹	$^{\text{S}}\Delta H_{d,\text{ext}}^{\ominus}$ kcal.mole ⁻¹	$-\text{}^{\text{S}}\Delta S_{d,\text{ext}}^{\ominus}$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹
0,00	0,000	5,71	13,42	0,10	18,8	0,00	0,0
10,0	0,0330	6,20	13,40	0,05	20,6	- 0,05	1,8
15,0	0,0520	6,43	13,48	0,02	21,5	- 0,08	2,7
20,0	0,0720	6,66	13,62	- 0,04	22,5	- 0,14	3,7
30,0	0,117	7,26	13,42	0,21	23,7	0,11	4,9
40,0	0,171	7,83	12,88	0,40	24,9	0,30	6,1
45,0	0,201	8,14	12,00	0,30	26,0	0,29	7,2
50,0	0,237	8,47	12,36	0,37	27,2	0,27	8,4
60,0	0,318	9,23	11,62	0,38	29,7	0,28	10,9
70,0	0,420	10,08	11,05	0,35	32,7	0,25	13,9

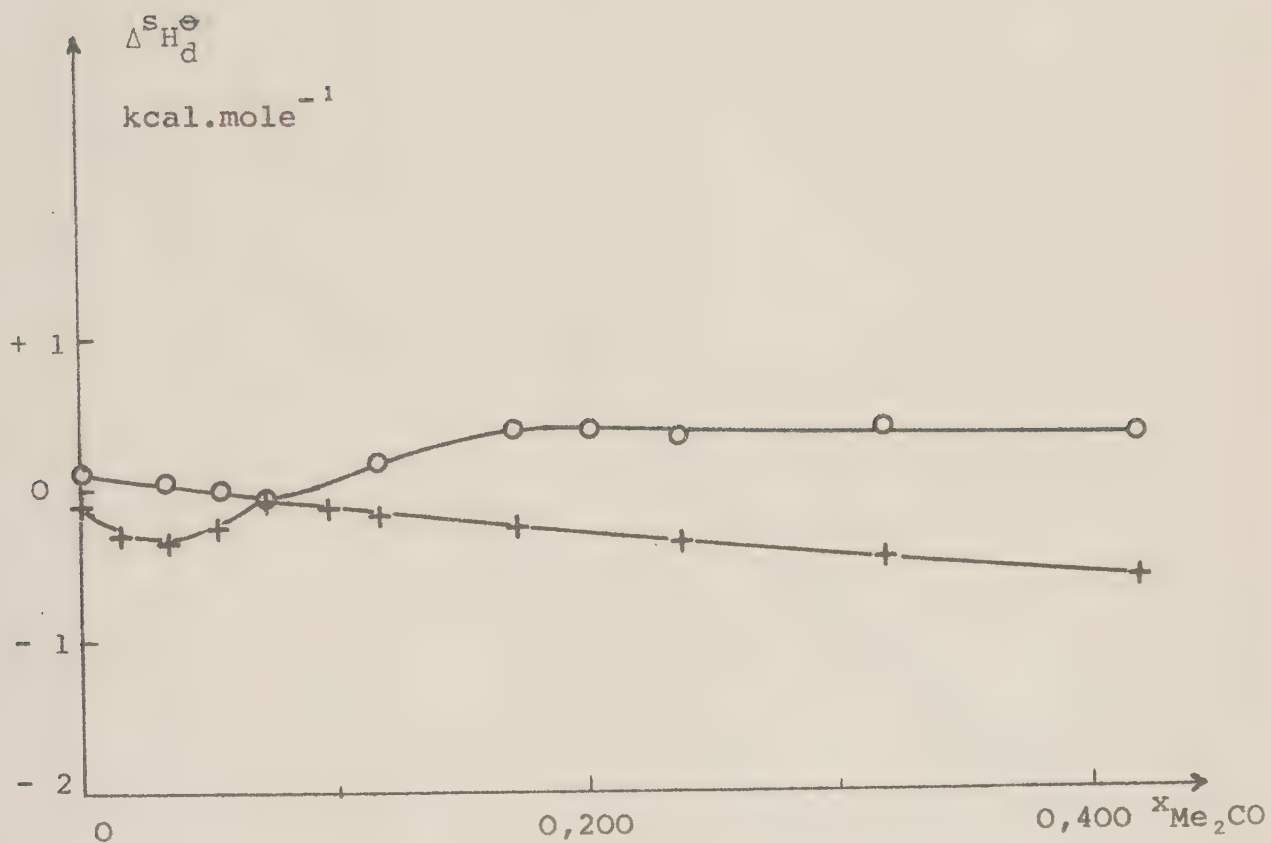


FIGURE 16 : Variation de l'enthalpie de dissociation des
 acides acétique (+) et benzoïque (o) en fonction de la
 fraction molaire en acétone dans le solvant

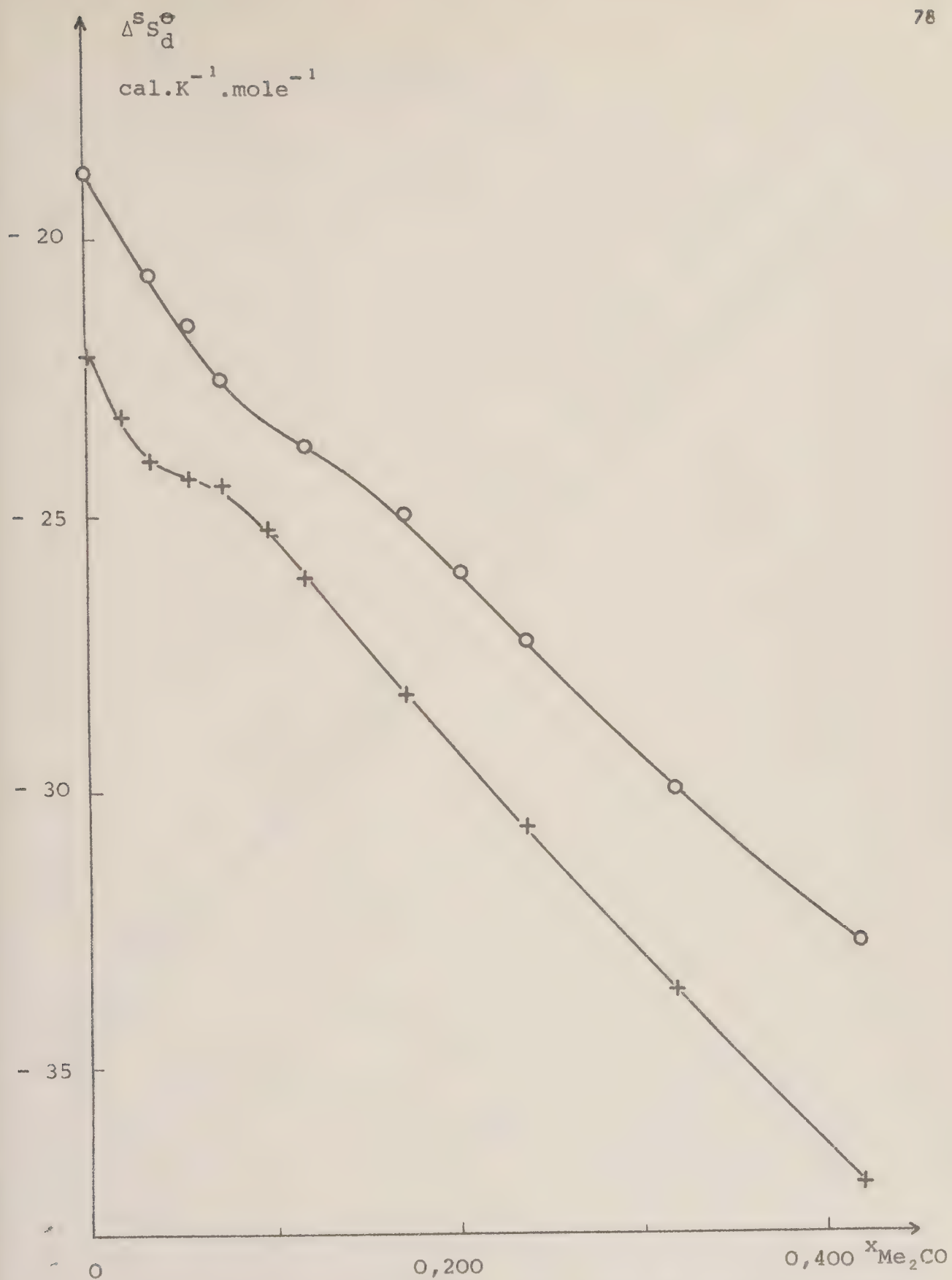


FIGURE 17 : Variation de l'entropie de dissociation des acides acétique (+) et benzoïque (o) en fonction de la fraction molaire en acétone dans le solvant

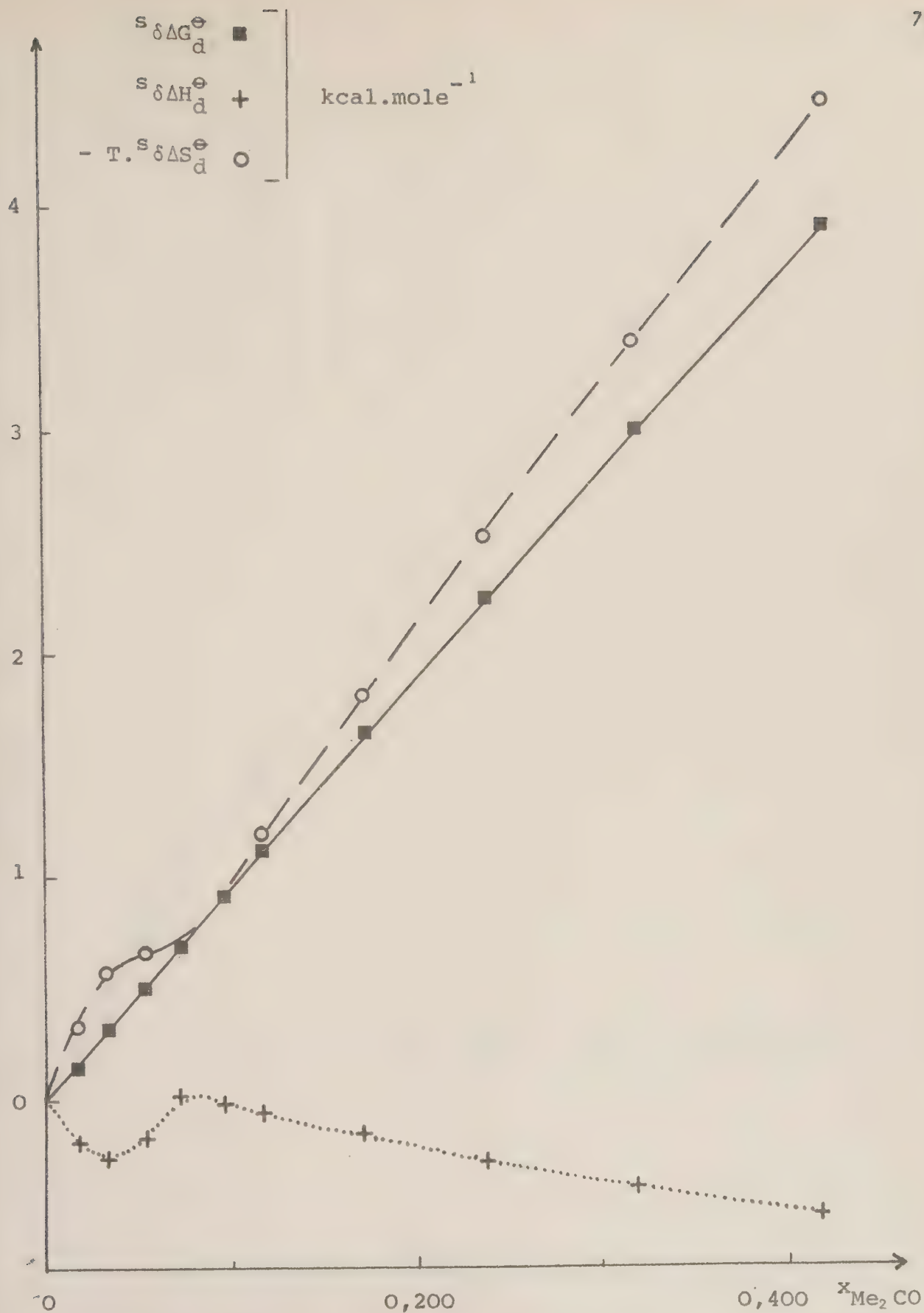


FIGURE 18 : Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-acétone

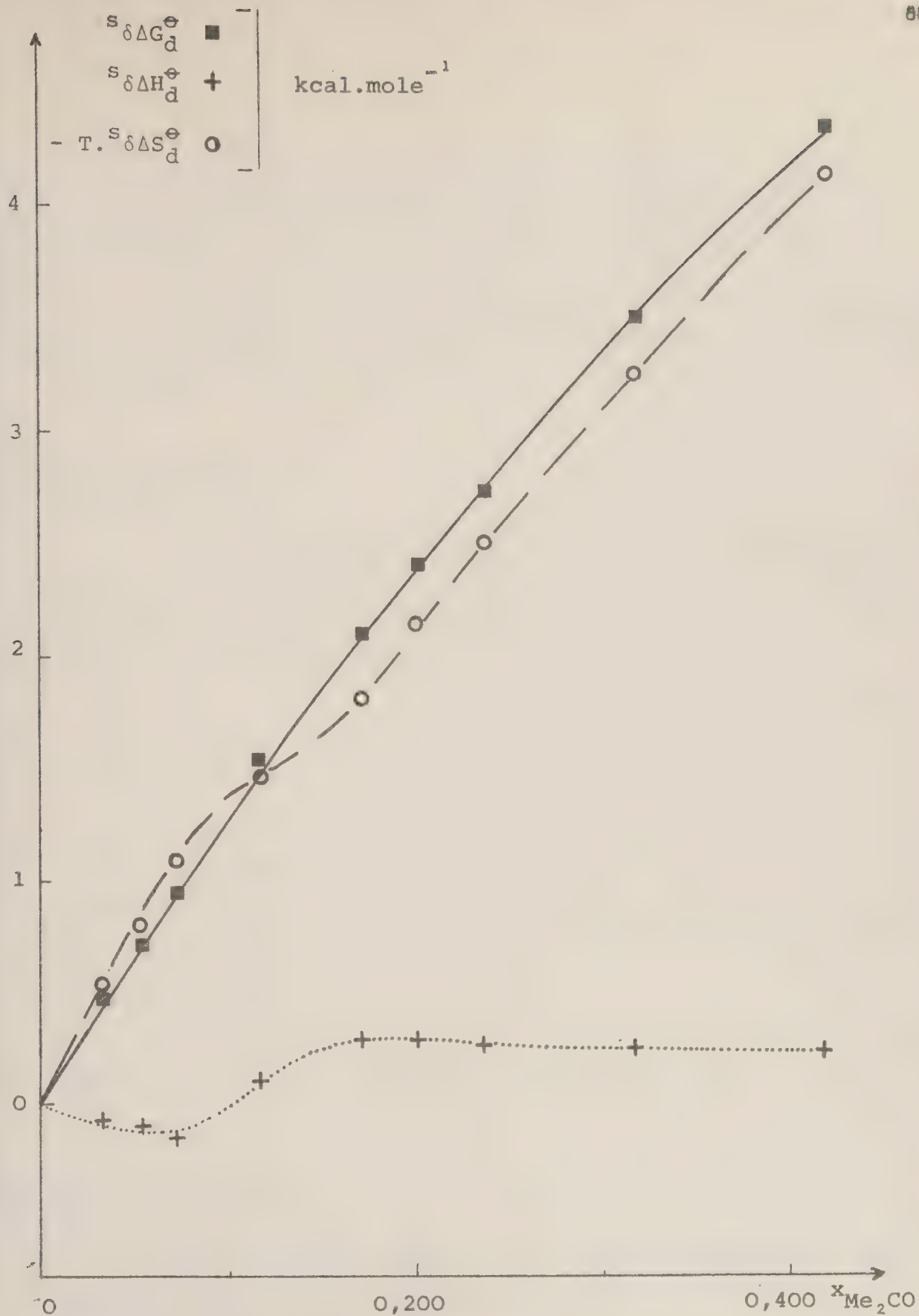


FIGURE 19 : Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide benzoïque dans les mélanges eau-acétone

L'entropie de transfert des ions est inférieure à celle de la molécule. L'écart entre leurs valeurs augmente en même temps que $x_{\text{Me}_2\text{CO}}$.

On voit, figure 19, que la diminution d'acidité de l'acide benzoïque en fonction de $x_{\text{Me}_2\text{CO}}$ est, comme pour l'acide acétique, due à un effet entropique très important.

LES MILIEUX EAU-PROPANOL .-

GOFFREDI et SHEDLOVSKY (107) ont déterminé les constantes de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-propanol, à différentes températures. En utilisant leurs résultats, il nous est possible de calculer les valeurs précédemment définies : TABLEAU XIX.

Les figures 20 et 21 représentent respectivement les variations de $\Delta^s H_D^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH})$ et $\Delta^s S_D^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH})$ en fonction de x_{PrOH} .

Quel que soit x_{PrOH} , l'enthalpie et l'entropie de transfert de la molécule sont respectivement supérieures à celles des ions. L'écart entre les valeurs de ces enthalpies augmente jusqu'à $x_{\text{PrOH}} = 0,17$, puis reste à peu près constant quand x_{PrOH} augmente. La différence entre les entropies augmente en même temps que x_{PrOH} .

La diminution d'acidité de l'acide acétique en fonction de x_{PrOH} est due à un effet entropique très important (figure 22).

LES MILIEUX EAU-DIOXANNE .-

Les résultats de HARNED et coll. (84) nous permettent de dresser un tableau des grandeurs de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-dioxanne : TABLEAU XX.

TABLEAU XIX : Grandeurs thermodynamiques de dissociation de l'acide
acétique dans les mélanges eau-propanol, à 298 K

(Valeurs calculées à partir des résultats de la référence 107)

PrOH % en poids	x_{PrOH}	$\Delta^s G_d^\ominus$ Kcal.mole ⁻¹	$-\Delta^s H_d^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta^s S_d^\ominus$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹	$-\delta\Delta H_{d,\text{ext}}^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$-\delta\Delta S_{d,\text{ext}}^\ominus$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹
0,00	0,000	6,49	0,09	22,1	0,00	0,0
20,0	0,0697	7,00	0,87	26,4	0,78	4,3
40,0	0,167	7,62	1,28	29,9	1,19	7,8
60,0	0,310	8,44	1,06	31,9	0,97	9,8
80,0	0,545	9,73	1,13	36,4	1,04	14,3

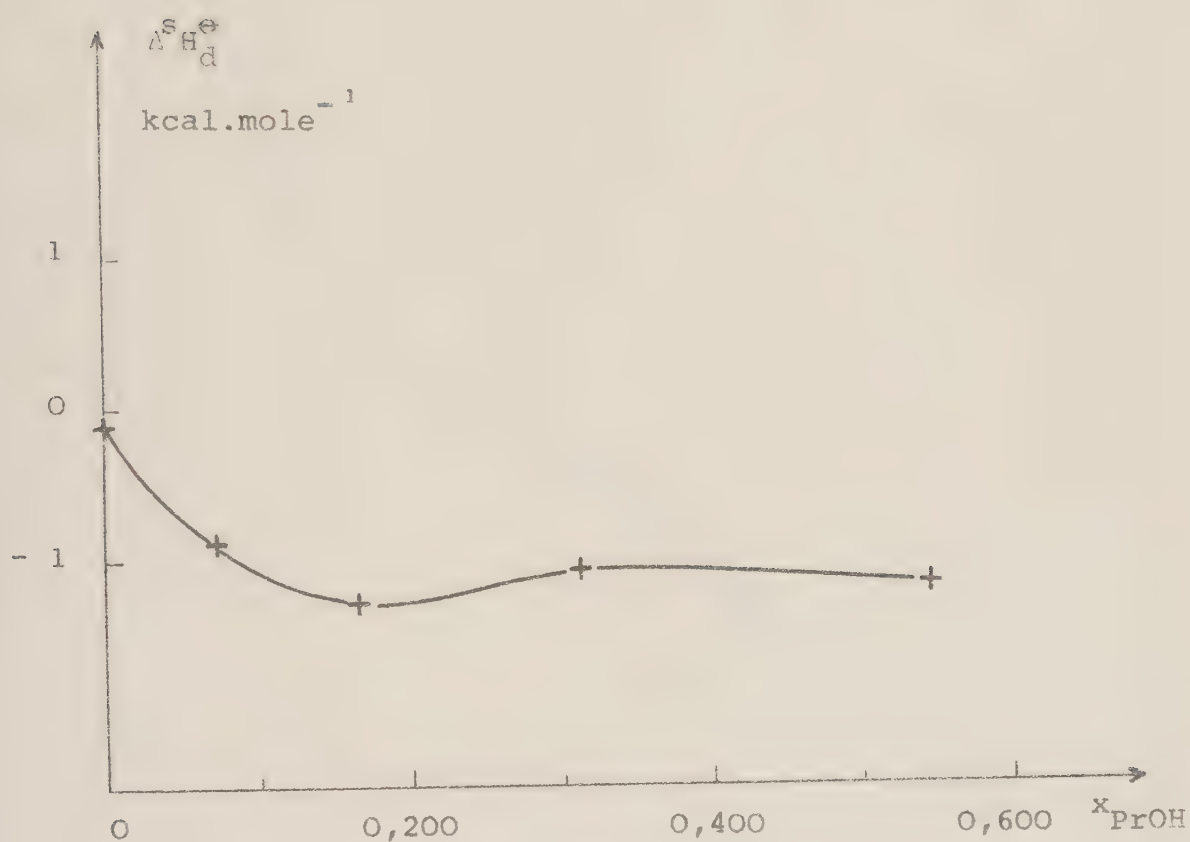


FIGURE 20 : Variation de l'enthalpie de dissociation de l'acide acétique en fonction de la fraction molaire en propanol dans le solvant

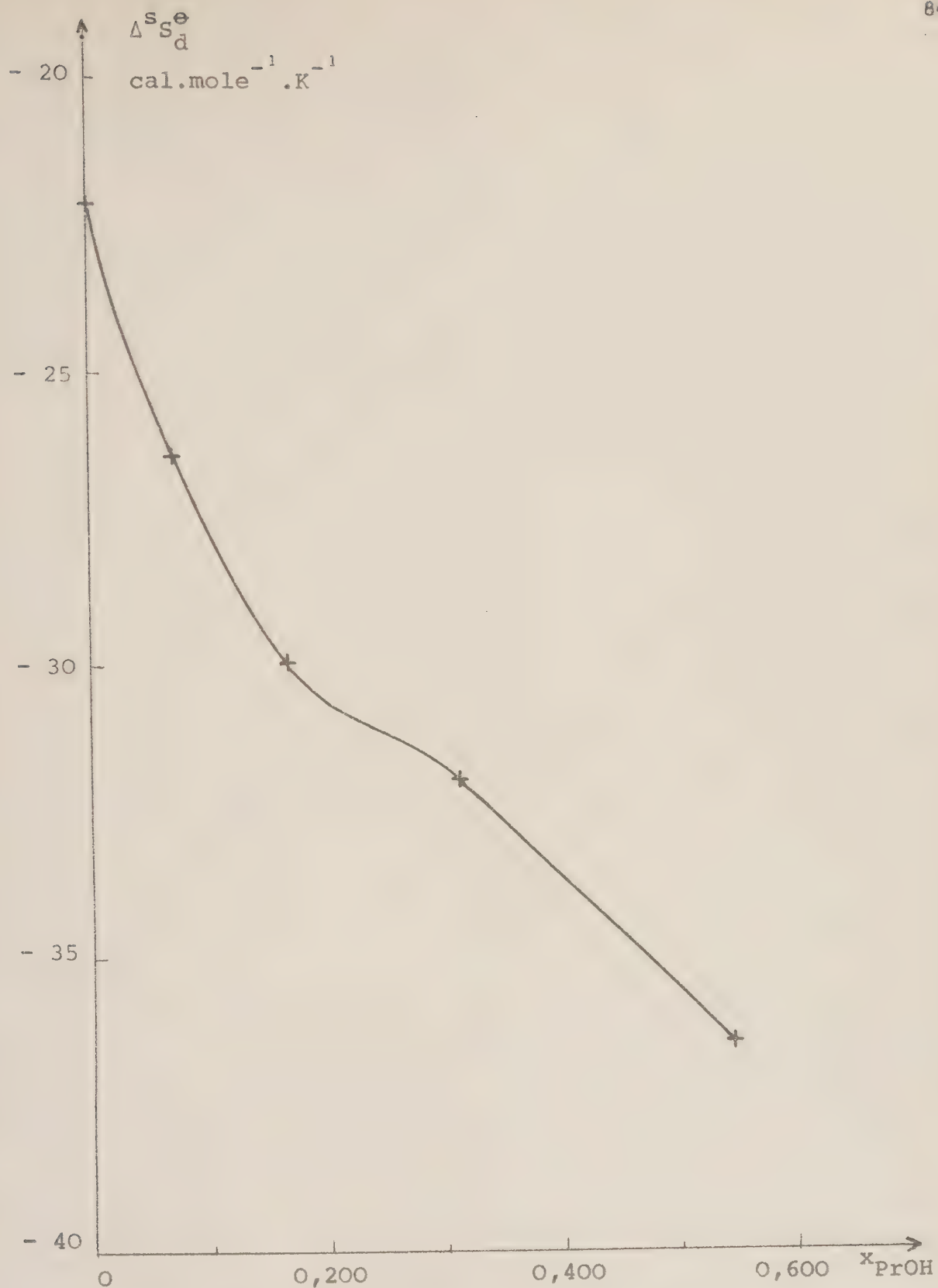


FIGURE 21 : Variation de l'entropie de dissociation de l'acide acétique en fonction de la fraction molaire en propanol dans le solvant

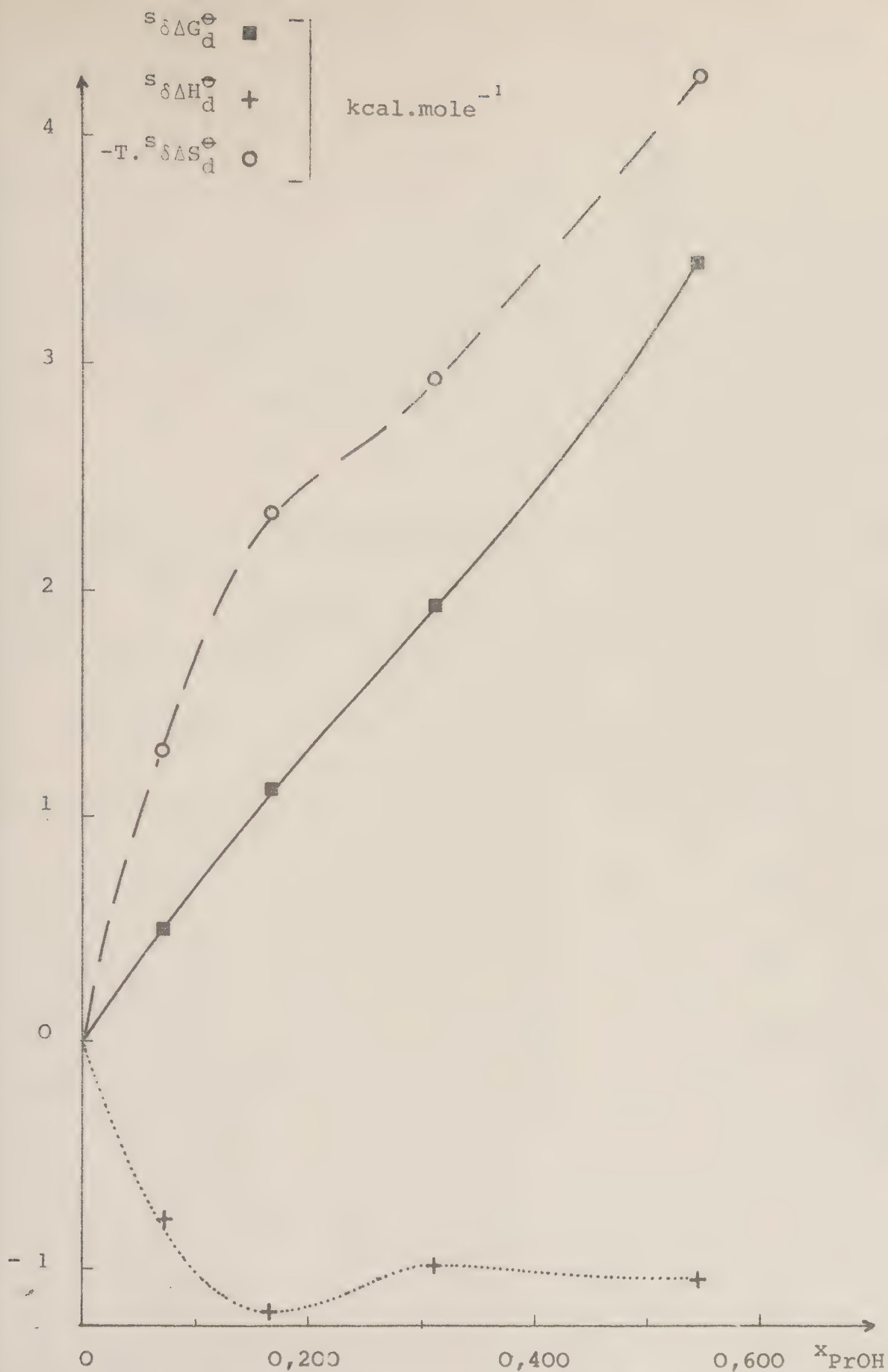


FIGURE 22 : Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-propanol

TABLEAU XX : Grandeurs thermodynamiques de dissociation de
l'acide acétique dans les mélanges eau-dioxanne, à 298 K

(D'après les valeurs de la référence 84)

Dioxanne % en poids	x_{Dioxanne}	$\Delta^s G_d^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta^s H_d^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$-\Delta^s S_d^\ominus$ cal.mole ⁻¹ .K ⁻¹	$^s \delta \Delta H_{d,\text{ext}}^\ominus$ kcal.mole ⁻¹	$-\ ^s \delta \Delta S_{d,\text{ext}}^\ominus$ cal.K ⁻¹ .mole ⁻¹
0	0,000	6,49	0,09	22,1	0,00	0,0
20,0	0,0486	7,22	0,05	24,4	0,04	2,3
45,0	0,143	8,60	0,44	30,3	- 0,35	8,2
70,0	0,323	11,35	0,61	40,1	- 0,52	18,0
82,0	0,482	13,83	1,34	50,8	- 1,25	28,7

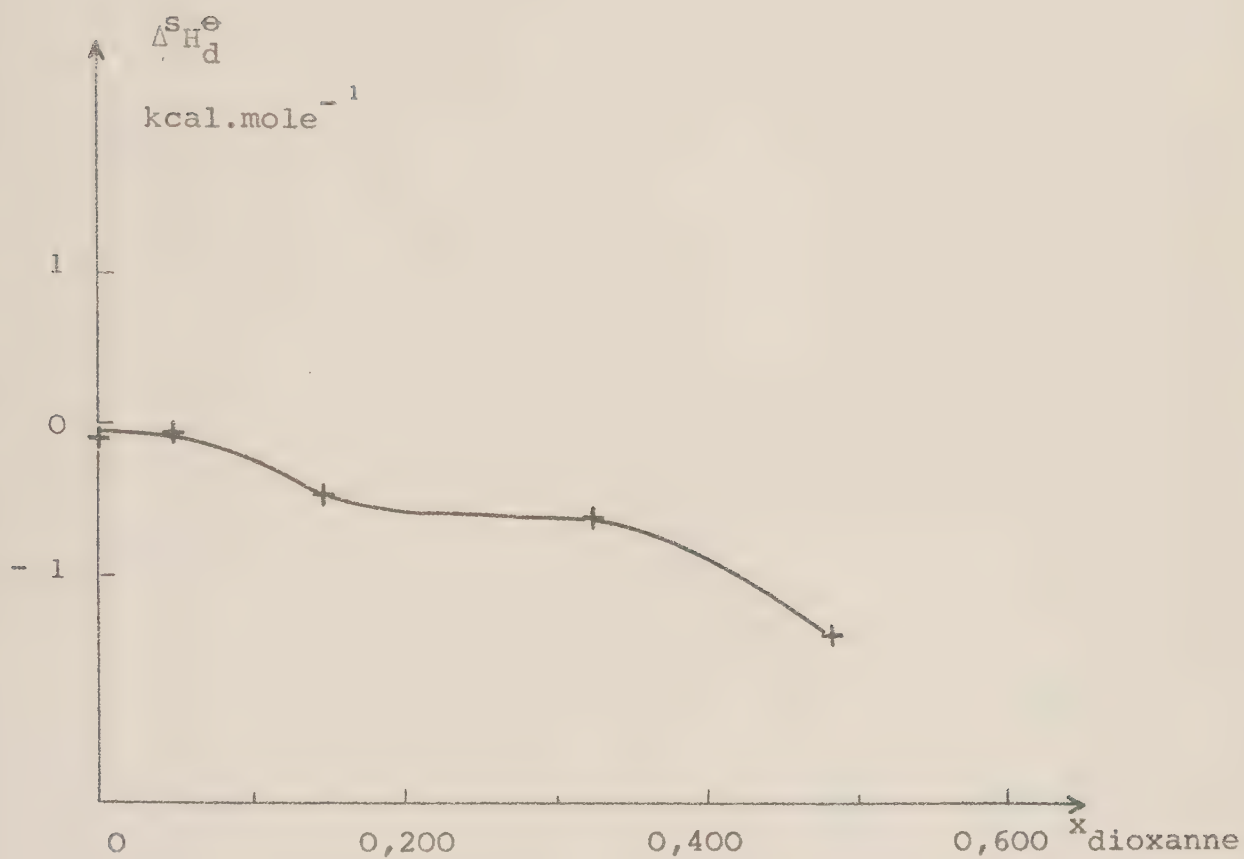


FIGURE 23 : Variation de l'enthalpie de dissociation de l'acide acétique en fonction de la fraction molaire en dioxanne dans le solvant

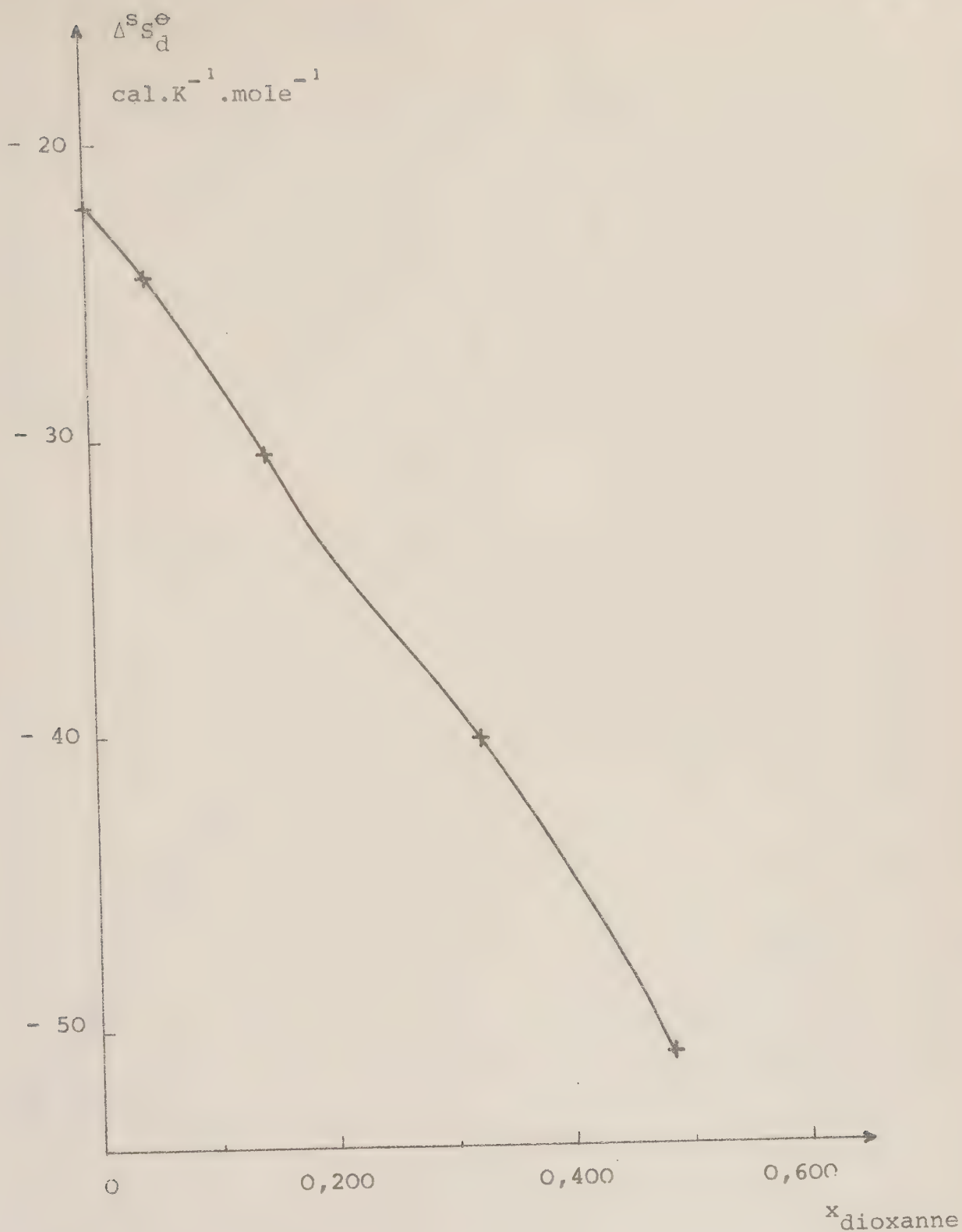


FIGURE 24 : Variation de l'entropie de dissociation de l'acide acétique en fonction de la fraction molaire en dioxanne dans le solvant

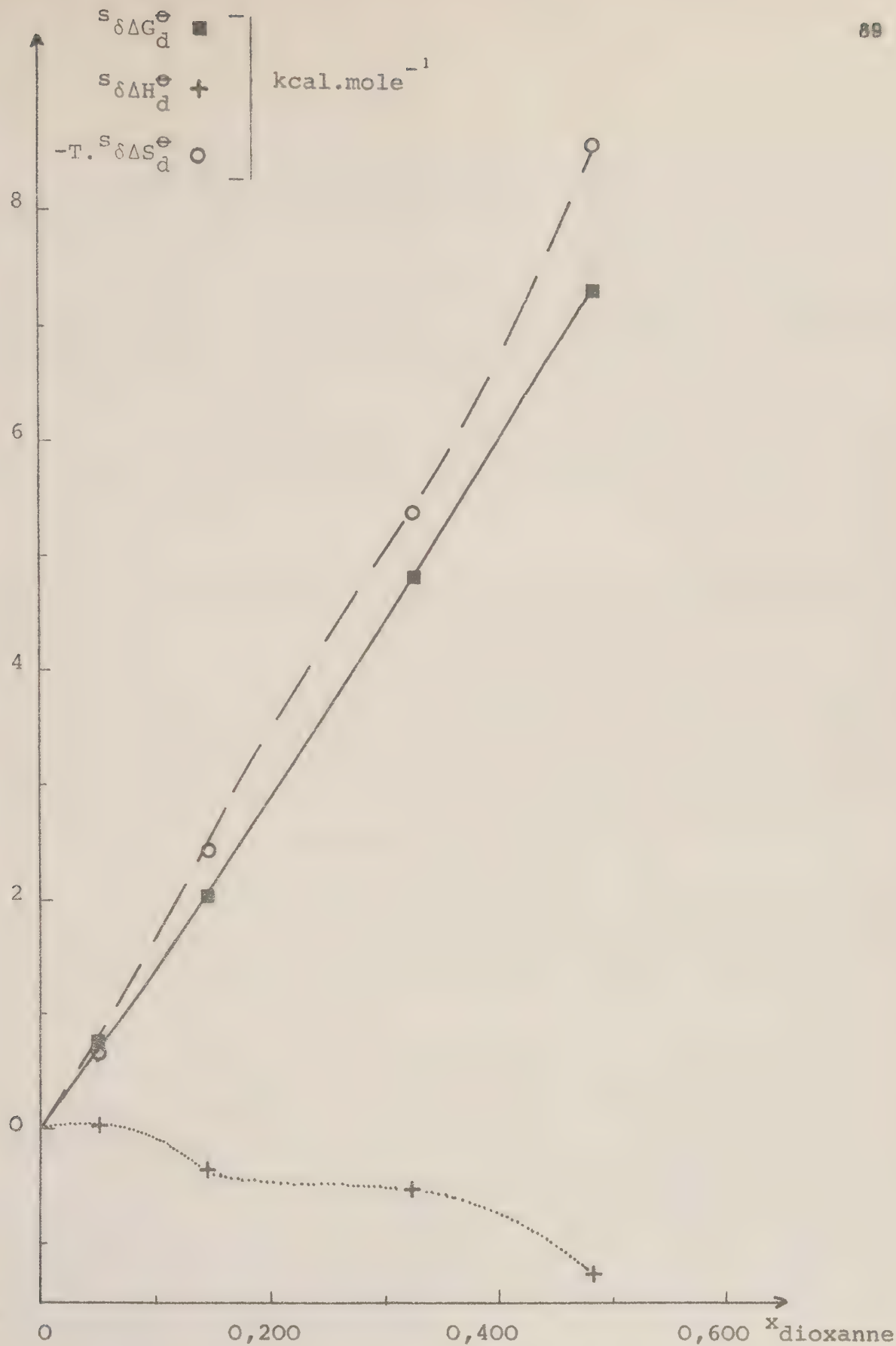


FIGURE 25 : Contributions enthalpique et entropique à la variation de l'enthalpie libre de dissociation de l'acide acétique dans les mélanges eau-dioxanne

Les figures 23 et 24 représentent respectivement les variations de $\Delta^S H_d^\oplus(\text{CH}_3\text{COOH})$ et $\Delta^S S_d^\oplus(\text{CH}_3\text{COOH})$ en fonction de x_{dioxanne} .

Comme dans les milieux eau-propanol, ${}^S\delta\Delta H_{d,\text{ext}}^\oplus$ et ${}^S\delta\Delta S_{d,\text{ext}}^\oplus$ sont négatifs pour tous les mélanges eau-dioxanne. Les grandeurs de transfert de la molécule sont supérieures à celles des ions.

La figure 25 montre que la diminution d'acidité de l'acide acétique en fonction de x_{dioxanne} est uniquement due à l'effet entropique.

RELATION ENTRE LA STRUCTURE DU SOLVANT ET SON INFLUENCE SUR LES GRANDEURS DE DISSOCIATION .-

L'eau est considérée comme un liquide dont la structure est comparable à celle de la glace. Les molécules associées par liaison hydrogène forment des réseaux tridimensionnels. Actuellement, le modèle proposé par FRANK et WEN (115) est généralement admis : l'eau est formée d'amas de molécules liées, de courte durée de vie, séparés par des molécules libres.

FRANKS (116) rappelle que l'addition d'un soluté à l'eau peut soit diminuer, soit augmenter la durée de vie des édifices formés par les molécules d'eau liées. Le soluté est respectivement dit "briseur" ou "promoteur" de structure.

Il a été établi que l'addition de faibles quantités de solvant tel que les alcools, l'acétone ou le dioxanne, à l'eau, augmentait sa structure. Ces solutés se comporteraient principalement comme des hydrocarbures "solubles". Il n'y aurait pratiquement pas d'interaction molécule d'eau-partie polaire des molécules de soluté. Les groupements non polaires des molécules de soluté figeraient les molécules d'eau. La stabilisation des structures liées de l'eau augmente ainsi jusqu'à un maximum atteint généralement pour une fraction en volume d'eau de l'ordre de 0,8 (29).

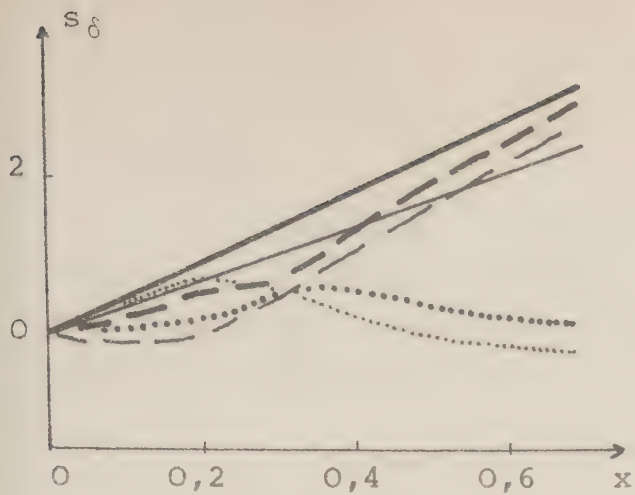
FRANKS et IVES (55) soulignent que des grandeurs telles que la viscosité, la vitesse de propagation et l'absorption du son dans les milieux hydroorganiques passent par un maximum pour des concentrations en solvant organique correspondant à des fractions molaires de l'ordre de 0,1 à 0,3.

Les résultats que nous obtenons montrent généralement que les courbes représentant les variations, en fonction de la fraction molaire du constituant organique, des grandeurs de dissociation $\Delta^{\text{S}}\text{H}_{\text{d,ext}}^{\oplus}$ et $\Delta^{\text{S}}\text{S}_{\text{d,ext}}^{\oplus}$ des acides considérés et, par suite, des grandeurs de transfert correspondantes, présentent des maximums et des points d'inflexion dans les domaines riches en eau.

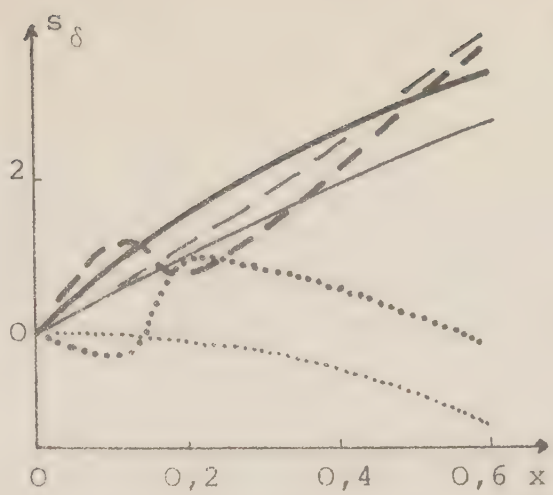
En milieu eau-éthanol, par exemple, ces points remarquables apparaissent aux mêmes fractions molaires en éthanol que celles signalées par FRANKS et IVES (55) : 0,10 et 0,25 environ. Dans les mélanges eau-acétone, les maximums se situent à peu près aux mêmes fractions molaires en acétone. En milieu eau-méthanol, ces phénomènes, moins marqués, ont lieu dans des milieux plus riches en solvant organique que dans les cas précédents.

Ainsi, les variations de $\Delta\text{H}_{\text{t}}^{\oplus}$ en fonction de la fraction molaire en constituant organique, sont complètement différentes de celle de $\Delta\text{G}_{\text{t}}^{\oplus}$ comme le montre la figure 26 (Quelquefois, au détriment de la clarté des figures, il nous a paru intéressant de regrouper la représentation de ces variations, à la même échelle, dans les différents solvants). Les variations de $\Delta\text{G}_{\text{t}}^{\oplus}$ sont régulières. Celles de $\Delta\text{H}_{\text{t}}^{\oplus}$ et $\Delta\text{S}_{\text{t}}^{\oplus}$ ne le sont généralement pas dans les milieux riches en eau; elles le deviennent lorsque le solvant est suffisamment riche en constituant organique.

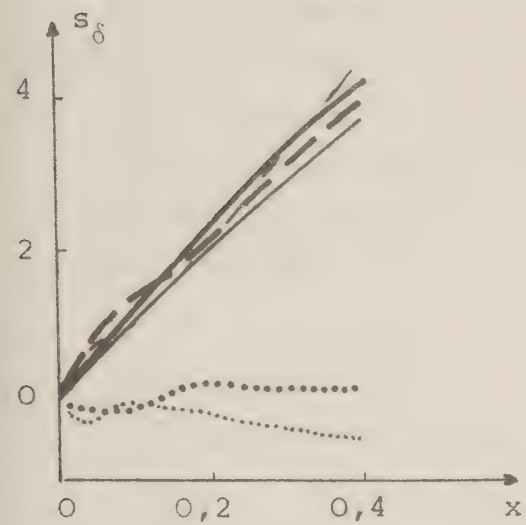
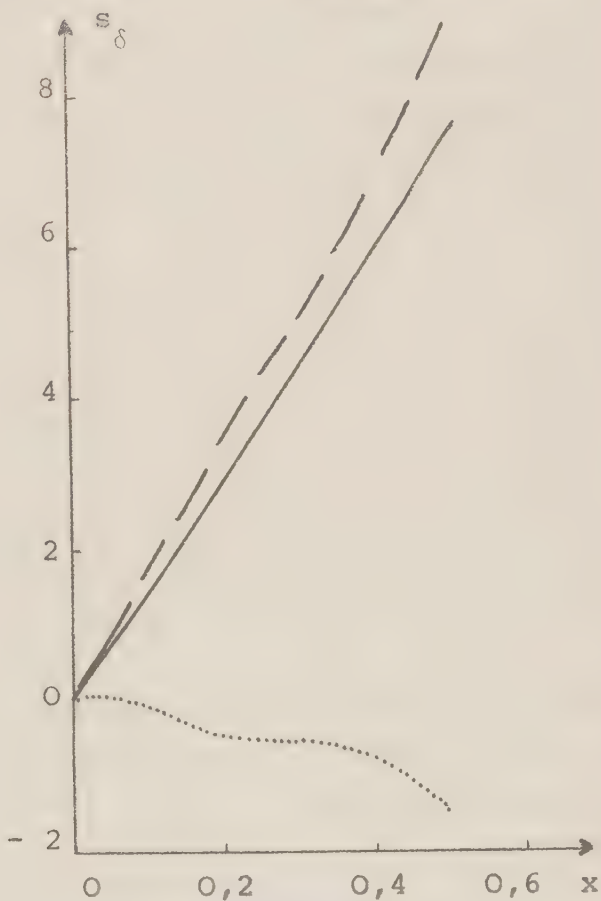
Dans presque tous les cas, les variations de $\Delta\text{G}_{\text{t}}^{\oplus}$ sont contrôlées par les variations d'entropie, et cela d'autant plus que le solvant est plus riche en composé organique. Ces variations importantes d'entropie de transfert semblent indiquer que les ions orientent davantage les molécules de solvant en milieu hydroorganique qu'en milieu purement aqueux, ce qui peut être conforme à un modèle d'interaction électrostatique.



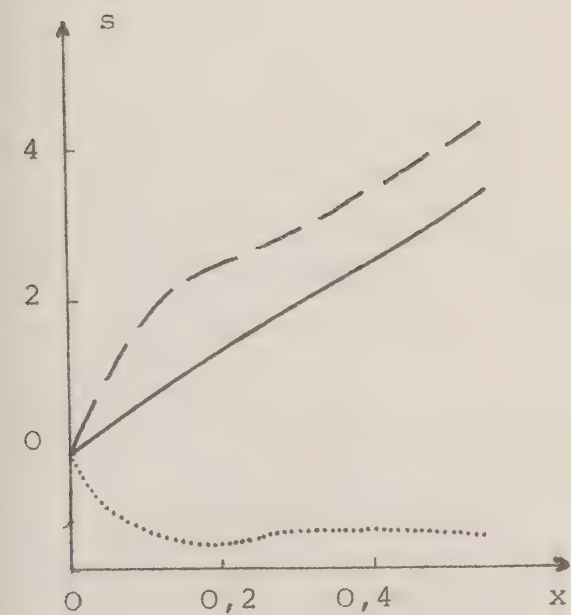
MeOH



EtOH.

 Me_2CO 

Dioxanne



PrOH

 CH_3COOH ϕCOOH $s_\delta \Delta G_d^\ominus$

—

—

 $s_\delta \Delta H_d^\ominus$

.....

.....

 $-T s_\delta \Delta S_d^\ominus$

FIGURE 26

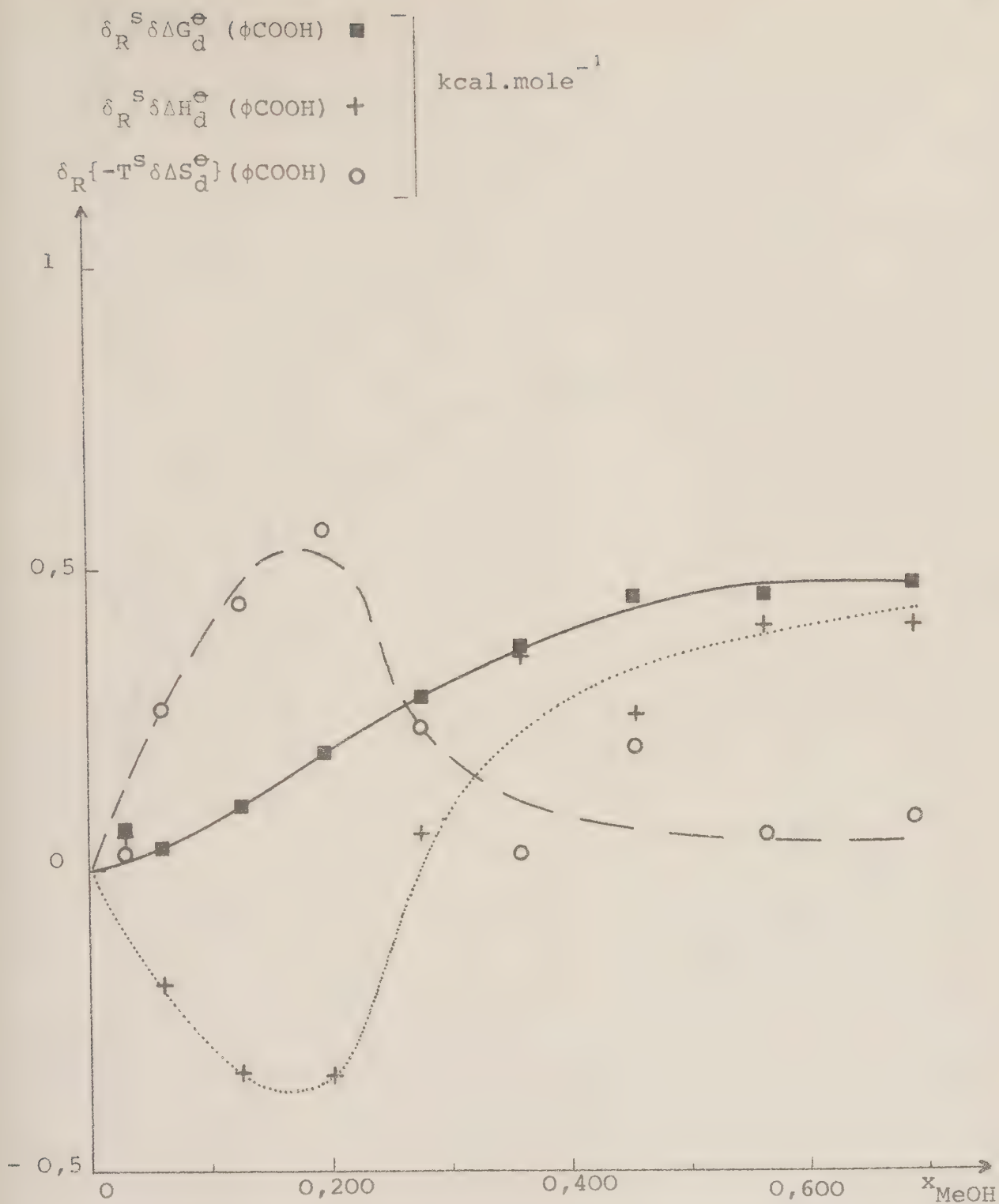
FRANKS [116] examine, en fonction de x , les grandeurs de mélange à l'eau de différents composés. Il distingue deux types de mélanges hydroorganiques suivant que l'enthalpie libre d'excès est due à un effet enthalpique ou à un effet entropique.

Les mélanges hydroorganiques que nous examinons sont classés dans le groupe où l'effet entropique prédomine. Dans ces milieux, nous constatons que l'augmentation d'enthalpie libre normale de dissociation est due à un effet entropique. Nous ne possédons pas suffisamment de renseignements pour relier ces deux faits. Pour pouvoir le faire, il faudrait connaître, par exemple, la variation de l'effet entropique en fonction de la température, puisque la structure de ce type de solvants est très sensible aux variations de température.

BATES [116] aborde le problème des effets de solvant sur les variations des enthalpies et entropies de dissociation d'acides faibles dans les milieux hydroorganiques. Il cite les quelques résultats trouvés dans la littérature et souligne qu'il est très difficile d'en donner une interprétation précise par suite de la complexité des interactions dont sont fonctions ${}^S\delta\Delta S_{d,ext}^{\oplus}$ (ou $\Delta S_t^{\oplus}$) et ${}^S\delta\Delta H_{d,ext}^{\oplus}$ (ou $\Delta H_t^{\oplus}$) : anion-eau, anion-solvant mixte, proton-eau, proton-solvant mixte, molécule-eau et molécule-solvant mixte.

Il est possible de simplifier légèrement ce problème en comparant la dissociation de deux acides (par exemple acétique et benzoïque) dans les mêmes milieux mixtes (29). Nous éliminons ainsi l'influence des interactions dues au proton. Nous avons représenté, figures 27, 28 et 29, les variations de $\delta_R {}^S\delta\Delta G_d^{\oplus}(\phi\text{-COOH})$, $\delta_R {}^S\delta\Delta H_d^{\oplus}(\phi\text{-COOH})$ et $\delta_R \{-T {}^S\delta\Delta S_d^{\oplus}\}(\phi\text{-COOH})$ en fonction de x , en milieu eau-méthanol, eau-éthanol et eau-acétone.

La figure 30 permet de comparer les contributions enthalpique et entropique en fonction du solvant mixte. Nous constatons l'existence de maximum ou minimum dans les domaines riches en eau. Ces extremums apparaissent beaucoup plus nettement que lorsqu'on représente ${}^S\delta=f(x)$, par suite de la grande différence que présentent les molécules des acides acétique et benzoïque.



- FIGURE 27 : Contributions enthalpique et entropique à la différence entre les variations des enthalpies libres de dissociation des acides acétique et benzoïque en milieu eau-méthanol

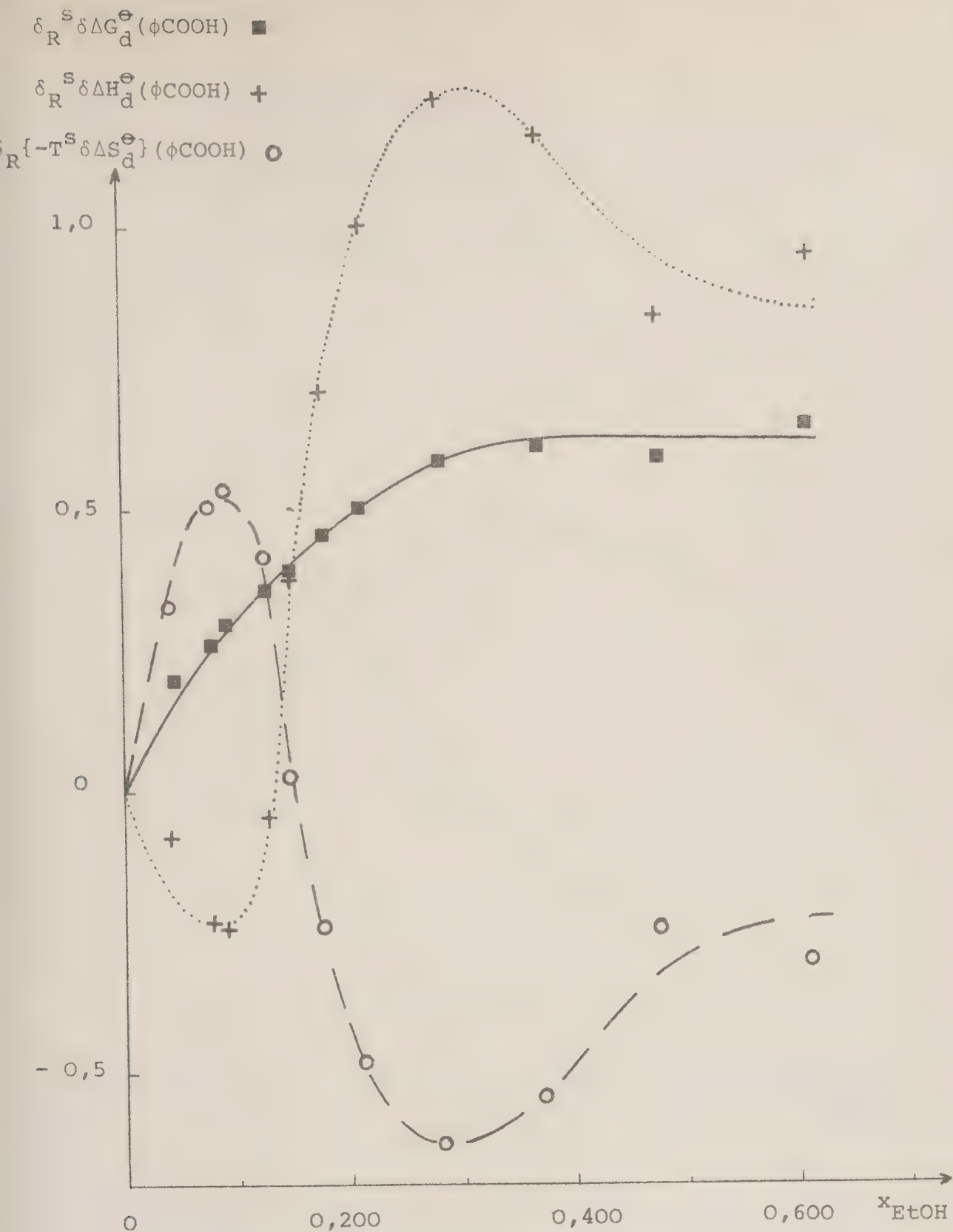


FIGURE 28 : Contributions enthalpique et entropique à la différence entre les variations des enthalpies libres de dissociation des acides acétique et benzoïque en milieu eau-éthanol

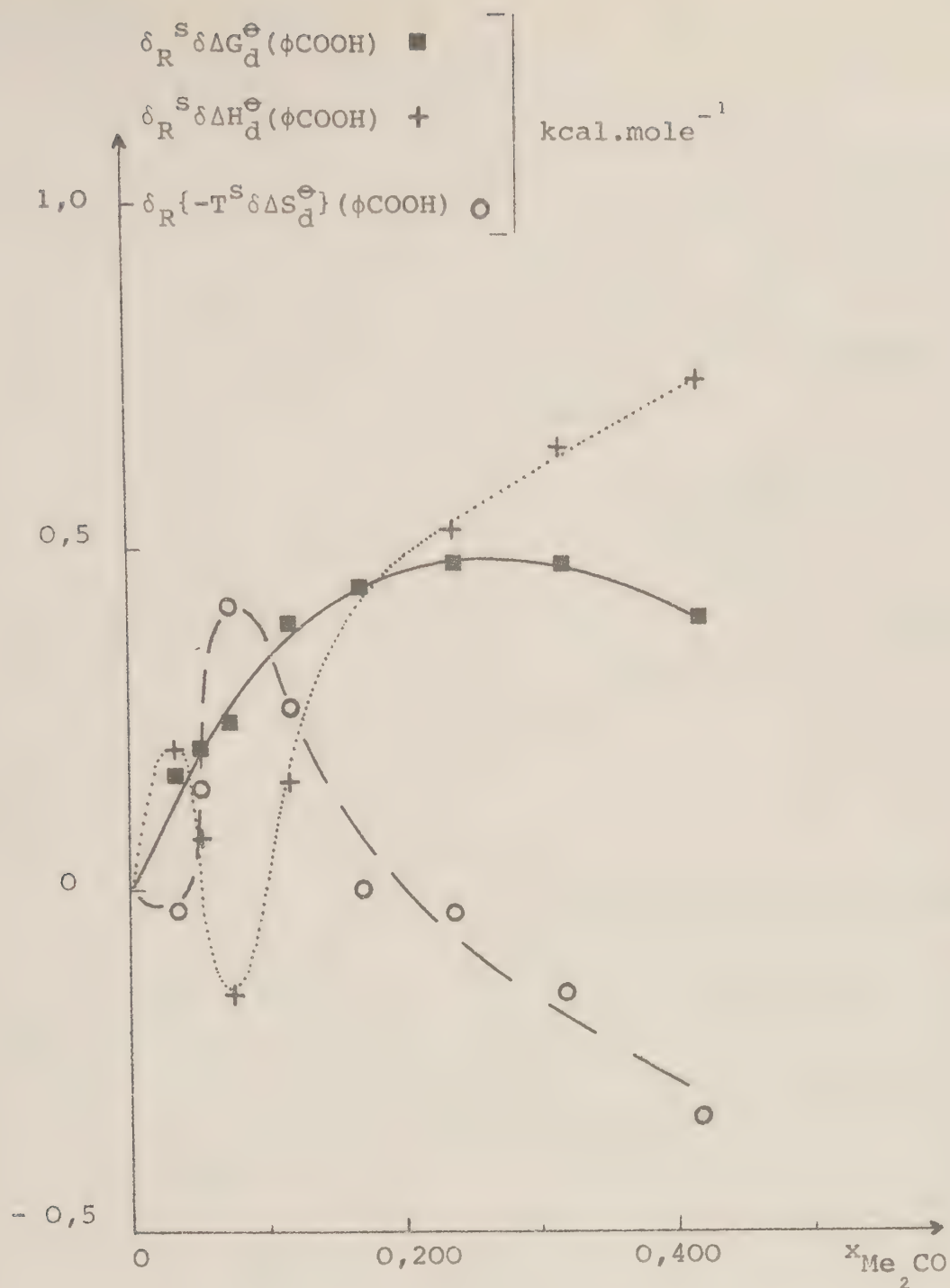


FIGURE 29 : Contributions enthalpique et entropique à la différence entre les variations des enthalpies libres de dissociation des acides acétique et benzoïque en milieu eau-acétone

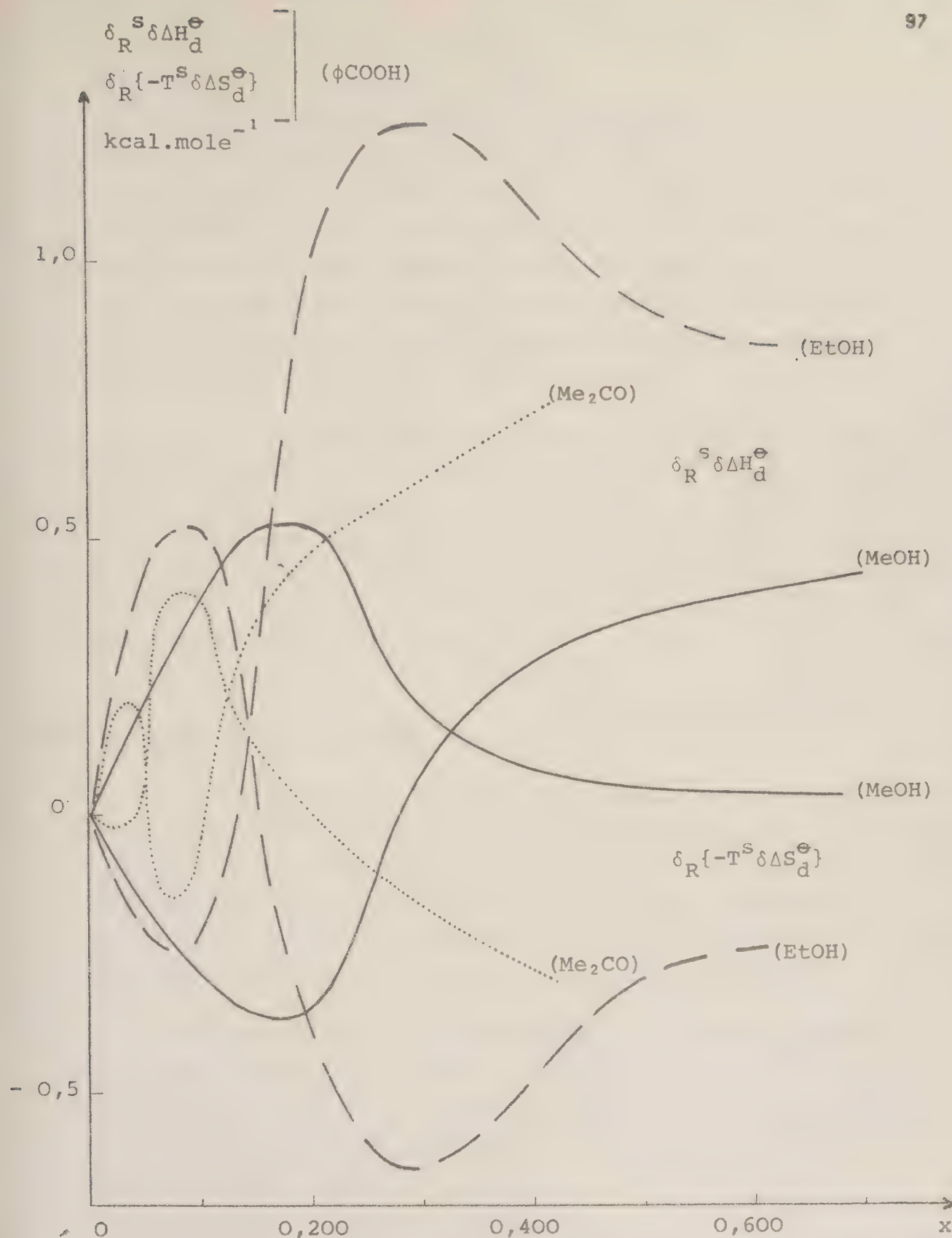


FIGURE 30 : Contributions enthalpique et entropique à la
 différence entre les variations des enthalpies libres de
 dissociation des acides acétique et benzoïque dans les
 solvants mixtes considérés

Dans les milieux eau-éthanol et eau-acétone, les extremums correspondent à $x = 0,08$ environ. En milieu eau-méthanol, ils se situent vers $x = 0,18$. Dans ces cas, l'effet entropique est maximum sur la différence entre l'enthalpie libre de dissociation de l'acide benzoïque et celle de l'acide acétique. Quand x augmente, cet effet diminue. Pour $x > 0,15$ dans le cas des solvants eau-éthanol et eau-acétone et $x > 0,30$ pour les solvants eau-méthanol, la différence d'acidité entre l'acide acétique et l'acide benzoïque est due à un effet enthalpique.

Nous remarquons également, figure 29 ou 30, pour les mélanges eau-acétone, l'existence d'une zone, très riche en eau ($0 < x_{\text{Me}_2\text{CO}} < 0,05$), où prédomine l'effet enthalpique. Si nous relient les observations précédentes à la structure du solvant (le maximum des courbes correspondant au maximum de stabilisation de la structure tridimensionnelle de l'eau par hydratation hydrophobe), il semblerait que l'addition d'acétone dans l'eau perturbe d'abord sa structure, puis la stabilise.

CINETIQUE DES REACTIONS ACIDE-BASE .-

Il est habituel de considérer les réactions entre un acide minéral fort et une base minérale forte comme étant instantanées. C'est le cas dans la majorité des solvants. Mais nous avons constaté que la neutralisation de l'acide perchlorique par la soude en milieu eau-acétone contenant 80 % en poids d'acétone était suffisamment lente pour rendre impossible la détermination de ΔH_n par la méthode calorimétrique que nous utilisons.

Par exemple, à 25°C, il faut attendre une dizaine de minutes pour que la neutralisation d'une solution $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ d' HClO_4 par un léger excès de NaOH , soit complète. Nous avons noté un phénomène analogue, mais beaucoup moins net, dans les milieux contenant 70 et 80 % en poids de méthanol ou d'éthanol, ou 70 % d'acétone.

Nous pensons que l'étude de cette cinétique, vraisemblablement due à la forte solvation des particules, serait intéressante et nous prévoyons de la faire.

C O N C L U S I O N

-:-:-:-:-:-:-:-:-

Nous avons entrepris cette étude pour montrer que les grandeurs enthalpie et entropie permettent d'expliquer, mieux que ne le fait la grandeur enthalpie libre, les phénomènes qui accompagnent la dissociation des acides.

Pour déterminer les enthalpies de dissociation des acides nous avons dû résoudre certains problèmes techniques et mettre au point un dispositif calorimétrique. La méthode décrite semble convenir à l'étude des effets thermiques des réactions en solution.

Les résultats obtenus pour les enthalpies de dissociation de l'eau montrent que, dans l'absolu, les valeurs déterminées par une méthode calorimétrique peuvent être discutables. Par contre, nous avons montré que celles déduites par différence entre deux grandeurs expérimentales sont acceptables. Il est souhaitable que le chercheur qui désire proposer des valeurs d'enthalpies de dissociation d'acides détermine dans les mêmes conditions expérimentales et avec le même dispositif calorimétrique, l'enthalpie de dissociation de l'eau.

L'étude des enthalpies de dissociation en milieu hydroorganique montre que, dans les domaines riches en eau, leurs variations en fonction de la fraction molaire du constituant organique du solvant, ne sont pas monotones comme celles des enthalpies libres. Il est intéressant de noter la similitude des variations des grandeurs enthalpie et entropie et des

grandeurs telles que volume molaire, viscosité, vitesse du son, etc ... reliées à la structure du solvant.

Pour préciser la relation entre la structure du solvant et les grandeurs de transfert, nous pensons étudier l'influence d'un autre type de solvant : par exemple, les mélanges eau-diméthylsulfoxyde pour lesquels l'enthalpie libre d'excès est due à un effet enthalpique. L'étude en fonction de la température des grandeurs de transfert dans les solvants que nous avons utilisés, pourra nous donner des renseignements analogues.

Les résultats que nous avons obtenus nous ont permis d'attribuer à un effet enthalpique ou à un effet entropique, les variations de l'enthalpie libre de dissociation observées lors du transfert de l'eau à un milieu mixte. Ils servent de base à l'analyse des interactions particules-solvant. Pour progresser dans cette direction, il semble indispensable de séparer les enthalpies ou entropies de transfert des ions de celles des molécules. Nous espérons que l'étude des solubilités des acides en fonction de la température et celle des enthalpies de dissolution, nous donneront des renseignements précieux.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - L.AVEDIKIAN
Bull. Soc. chim., 1966, 8, 2570
- 2 - L.AVEDIKIAN
Bull. Soc. chim., 1967, 1, 254
- 3 - L.AVEDIKIAN et N.DOLLET
Bull. Soc. chim., 1967, 12, 4551
- 4 - J.M.BELL et C.F.COWELL
J. amer. chem. Soc., 1913, 35, 49
- 5 - P.DUTOIT et E.GROBET
J. Chim. phys., 1922, 19, 324
- 6 - P.MONDAIN-MONVAL et R.PARIS
C.R. Acad. Sci., 1934, 198, 1154
- 7 - P.MONDAIN-MONVAL et R.PARIS
C.R. Acad. Sci., 1938, 207, 338
- 8 - P.MONDAIN-MONVAL et R.PARIS
Bull. Soc. chim., 1938, 5, 1641
- 9 - R.PARIS
C.R. Acad. Sci., 1934, 199, 863
- 10 - R.PARIS et J.ROBERT
C.R. Acad. Sci., 1946, 223, 1135
- 11 - R.PARIS et P.TARDY
C.R. Acad. Sci., 1946, 223, 1001
- 12 - R.PARIS et J.VIAL
Chim. anal., 1952, 34, 3
- 13 - H.W.LINDE, L.B.ROGERS et D.N.HUME
Anal. Chem., 1953, 25, 404
- 14 - J.JORDAN et T.G.ALLEMAN
Anal. Chem., 1957, 29, 9
- 15 - J.JORDAN
Record. Chem. Progr., 1958, 19, 193
- 16 - S.T.ZENCHELSKY
Anal. Chem., 1960, 32, 289 R
- 17 - M.HARME LIN
Chim. anal., 1962, 44, 153

- 18 - I.WADSO
Science Tools, 1966, 13, 33
- 19 - R.C.WILHOIT
J. chem. Educ., 1967, 44, (7) A 571 ; (8) A 629
(9) A 685 ; (10) A 853
- 20 - E.A.BOUCHER
J. chem. Educ., 1967, 44, A 936
- 21 - J.L. RONDEAU
Thèse Docteur Ingénieur, Lyon, 1967
- 22 - J.JORDAN
Communication personnelle
- 23 - S.R.GUNN
J. phys. Chem., 1965, 69, 2902
- 24 - R.L.GRAHAM et L.G.HEPLER
J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 4846
- 25 - J.D.HALE, R.M.IZATT et J.J.CHRISTENSEN
J. phys. Chem., 1963, 67, 2605
- 26 - Z.L.ERNST, R.J.IRVING et J.MENASHI
Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 56
- 27 - B.C.TYSON, W.H.Mc CURDY et C.E.BRICKER
Anal. Chem., 1961, 33, 1640
- 28 - C.JAMBON et J.C.MERLIN
Bull. Soc. chim., 1967, 7, 2594
- 29 - J.P.MOREL
Thèse Doctorat es Sciences Physiques, Clermont-Ferrand, 1969
- 30 - K.S.PITZER
J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 2365
- 31 - R.E.POWELL et W.H.LATIMER
J. chem. Phys., 1951, 19, 1139
- 32 - L.G.HEPLER
J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 3089
- 33 - R.F.BROWN
J. org. Chem., 1962, 27, 3015
- 34 - T.W.RICHARDS et A.W.ROWE
J. amer. chem. Soc., 1922, 44, 684

- 35 - T.W.RICHARDS et L.P.HALL
J. amer. chem. Soc., 1929, 51, 731
- 36 - L.J.GILLESPIE; R.H.LAMBERT; J.A.GIBSON
J. amer. chem. Soc., 1930, 52, 3806
- 37 - F.D.ROSSINI
Bur. Standards J.Research, 1931, 6, 847
- 38 - R.H.LAMBERT et L.J.GILLESPIE
J. amer. chem. Soc., 1931, 53, 2602
- 39 - H.S.HARNED et W.J.HAMER
J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 4496

H.S.HARNED et G.E.MANNWEILER
J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 1873

H.S.HARNED
J. Franklin Inst., 1938, 225, 623
- 40 - G.KEGELES
J. amer. chem. Soc., 1940, 62, 3230
- 41 - H.S.HARNED et B.B.OWEN
Chem. Rev., 1939, 25, 31
- 42 - D.H.EVERETT et W.F.K.WYNNE-JONES
Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 1380
- 43 - H.S.HARNED et R.A.ROBINSON
Trans. Faraday Soc., 1940, 36, 973
- 44 - P.BENDER et W.J.BIERMAN
J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 322
- 45 - W.J.BIERMAN et P.BENDER
J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 4289
- 46 - T.DAVIES; S.S.SINGER et L.A.K.STAVELEY
J. chem. Soc., 1954, 2304
- 47 - H.M.PAPEE; W.J.CANADY et K.J.LAIDLER
Canad. J. Chem., 1956, 34, 1677
- 48 - T.ACKERMANN
Z. Electrochem., 1958, 62, 411
- 49 - L.SACCONI; P.PAOLETTI et M.CIAMPOLINI
Ric. Sci., 1959, 29, 2412

- 50 - C.E.VANDERZEE et J.A.SWANSON
J. phys. Chem., 1963, 67, 2608
- 51 - V.P.VASIL'EV et G.A.LOBANOV
Russ. J. phys. Chem. 1967, 41, 434
- 52 - G.L.BERTRAND; F.J.MILLERO; C.H.WU et L.G.HEPLER
J. phys. Chem., 1966, 70, 699
- 53 - J.F.DOETZEE et C.D.RITCHIE
"Solute Solvent Interactions" Ed. Marcel Dekker, New York, 1969
- 54 - R.ARNAUD
Diplôme d'Etudes Supérieures. Clermont-Ferrand, 1960
- 55 - F.FRANKS et D.J.G.IVES
Quart. Rev., 1966, 20, 1
- 56 - C.T.MORTIMER et K.J.LAIDLER
Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1731
- 57 - T.W.ZAWIDZKI; H.M.PAPEE; W.J.CANADY et K.J.LAIDLER
Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1738
- 58 - T.W.ZAWIDZKI; H.M.PAPEE et K.J.LAIDLER
Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1743
- 59 - H.M.PAPEE; W.J.CANADY; T.W.ZAWIDZKI et K.J.LAIDLER
Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1734
- 60 - D.T.Y.CHEN et K.J.LAIDLER
Trans. Faraday Soc., 1962, 58, 480
- 61 - L.P.FERNANDEZ et L.G.HEPLER
J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 1783
- 62 - W.F.O'HARA; T.HU et L.G.HEPLER
J. phys. Chem., 1963, 67, 1933
- 63 - H.C.KO; W.F.O'HARA; T.HU et L.G.HEPLER
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 1003
- 64 - J.JORDAN et W.H.DUMBAUGH
Bull. Chem. Thermodyn., 1959, 2, 10
- 65 - R.M.IZATT; J.H.RYTTING; L.D.HANSEN et J.J.CHRISTENSEN
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 2641
- 66 - J.J.CHRISTENSEN; J.H.RYTTING et R.M.IZATT
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 5105

- 67 - J.J.CHRISTENSEN; R.M.IZATT et L.D.HANSEN
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 213
- 68 - J.J.CHRISTENSEN; J.H.RYTTING; R.M.IZATT
J. phys. Chem., 1967, 71, 2700
- 69 - J.J.CHRISTENSEN; D.P.WRATHALL; R.M.IZATT et D.O.TOLMAN
J. phys. Chem., 1967, 71, 3001
- 70 - J.J.CHRISTENSEN; J.L.OSCARSON et R.M.IZATT
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 5949
- 71 - P.GOURSOT et I.WADSO
Acta.chem. scand., 1966, 20, 1314
- 72 - G.OJELUND et I.WADSO
Acta. chem. scand., 1967, 21, 1408
- 73 - V.P.VASIL'EV et L.A.KOCHERGINA
Zh. fiz. Khim., 1966, 40, 3024
- 74 - V.P.VASIL'EV et L.A.KOCHERGINA
Zh. fiz. Khim., 1967, 41, 2777
- 75 - V.P.VASIL'EV et L.A.KOCHERGINA
Zh. fiz. Khim., 1967, 41, 681
- 76 - V.P.VASIL'EV et L.A.KOCHERGINA
Zh. fiz. Khim., 1967, 41, 2133
- 77 - F.T.CRIMMINS; C.DYMEK; M.FLOOD et W.F.O'HARA
J. phys. Chem., 1966, 70, 931
- 78 - J.W.LARSON; G.L.BERTRAND et L.G.HEPLER
J. Chem. Eng. Data, 1966, 11, 595
- 79 - W.F.O'HARA; H.C.KO; M.N.ACKERMANN et L.G.HEPER
J. phys. Chem., 1967, 71, 3107
- 80 - H.S.HARNED et R.W.EHLERS
J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 652
- 81 - D.J.G.IVES et J.G.PRYOR
J. chem. Soc., 1955, 2104
- 82 - D.H.EVERETT; D.A.LANDSMAN et B.R.W.PRUSENT
Proc. Roy. Soc., 1952, A 215, 403
- 83 - C.MOREAU
Thèse Doctorat 3ème cycle, Clermont-Ferrand, 1969

- 84 - H.S.HARNED et B.B.OWEN
"The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions"
Ed. Reinhold, New York, 1950
- 85 - W.J.CANADY; H.M.PAPEE et K.J.LAIDLER
Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 502
- 86 - V.P.SMOLYAKOV et M.P.PRIMANCHUK
Russ. J. phys. Chem., 1966, 40, 463
- 87 - D.D.WRIGHT
J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 314
- 88 - T.L.COTTRELL; G.W.DRAKE; D.L.LEVI; K.J.TULLY; J.H.WOLFENDEN
J. chem. Soc., 1948, 1016
- 89 - R.W.TAFT Jr
"Steric effects in organic chemistry"
Ed. John Wiley and Sons, New York, 1956
- 90 - G.KORTUM; W.VOGEL et K.ANDRUSSOW
"Dissociation constants of organic acids in aqueous solution"
Ed. Butterworths Scientific Publications, London, 1961
- 91 - J.M.STURTEVANT
J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 88
- 92 - E.J.KING
J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 155
- 93 - B.B.OWEN
J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 24
- 94 - M.MAY et W.A.FELSING
J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 406
- 95 - L.F.NIMS et P.K.SMITH
J. biol. Chem., 1933, 101, 401
- 96 - E.J.KING
J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 1006
- 97 - P.K.SMITH; A.C.TAYLOR et E.R.B.SMITH
J. biol. Chem., 1937, 122, 109
- 98 - E.J.COHN et J.T.EDSALL
"Proteins, amino acids, peptides"
Ed. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1943

Valeurs calculées par R.A.ROBINSON et E.R.B.SMITH à partir des résultats de la référence 97

- 99 - J.M.STURTEVANT
J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 762
- 100 - E.J.KING
J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 1089
- 101 - A.PATTERSON et W.A.FELSING
J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 1480
- 102 - H.S.HARNED et N.D.EMBREE
J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 1669
- 103 - H.N.PARTON et J.ROGERS
Trans. Faraday Soc., 1942, 38, 238
- 104 - M.PAABO; R.A.ROBINSON et R.G.BATES
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 415
- 105 - R.L.MOORE et W.A.FELSING
J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 2420
- 106 - W.A.FELSING et M.MAY
J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 2904
- 107 - M.GOFFREDI et T.SHEDLOVSKY
J. phys. Chem., 1967, 71, 4436
- 108 - A.L.BACARELLA; E.GRUNWALD; H.P.MARSHALL et E.L.PURBEE
J. org. Chem., 1955, 20, 747
- 109 - T.SHEDLOVSKY et R.L.KAY
J. phys. Chem., 1956, 60, 151
- 110 - E.GRUNWALD et B.J.BERKOWITZ
J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 4939
- 111 - I.D.TABAGUA
Russ. J. phys. Chem., 1963, 37, 828
- 112 - W.J.GELSEMA; C.L. de LIGNY et G.F.VISSERMAN
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1965, 84, 1129
- 113 - J.P.MOREL
Bull. Soc. chim., 1966, 2112
- 114 - J.AURIACOMBE et J.P.MOREL
C.R. Acad. Sci., 1968, 267, 377
- 115 - H.S.FRANK et W.Y.WEN
Disc. Faraday Soc. 1957, 24, 133
- 116 - A.K.COVENTON et P.JONES
Hydrogen-bonded solvent systems - Ed.Taylor et Francis, Londres, 1968

PRINCIPAUX OUVRAGES CONSULTES ET NON CITES EN REFERENCE

- G.CHARLOT et B.TREMILLON
Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus
Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1963

 - B.E.CONWAY et R.G.BARRADAS
Chemical physics of ionic solutions
Ed. John Wiley and Sons, New York, 1966

 - F.FRANKS
Physico-chemical processes in mixed aqueous solvents
Ed. Heinemann Educational Books, Londres, 1967

 - R.W.GURNEY
Ionic Processes in Solution
Ed. Mc Graw-Hill, New York, 1953

 - E.J.KING
Acid-Base Equilibria
Ed. Pergamon Press, Oxford, 1965

 - I.M.KLOTZ
Chemical Thermodynamics
Ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1957

 - J.E.LEFFLER et E.GRUNWALD
Rates and Equilibria of Organic Reactions
Ed. John Wiley and Sons, New York, 1963

 - C.T.MORTIMER
Reaction heats and bond strengths
Ed. Pergamon Press, Oxford, 1962

 - G.H.NANCOLLAS
Interactions in electrolyte solutions
Ed. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966

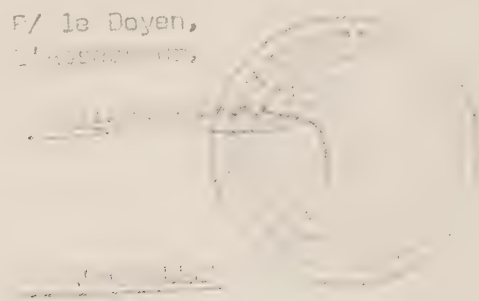
 - P.A.H.WYATT
Energy and Entropy in Chemistry
Ed. Mac Millan, Londres, 1967
-

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Ferrand, le 9 Décembre 1969.

F/ le Doyen,
Clermont-Ferrand,



IMPRIMERIE FACULTE DES SCIENCES
CLERMONT-FERRAND

Dépot Légal
2ème Trimestre 1970

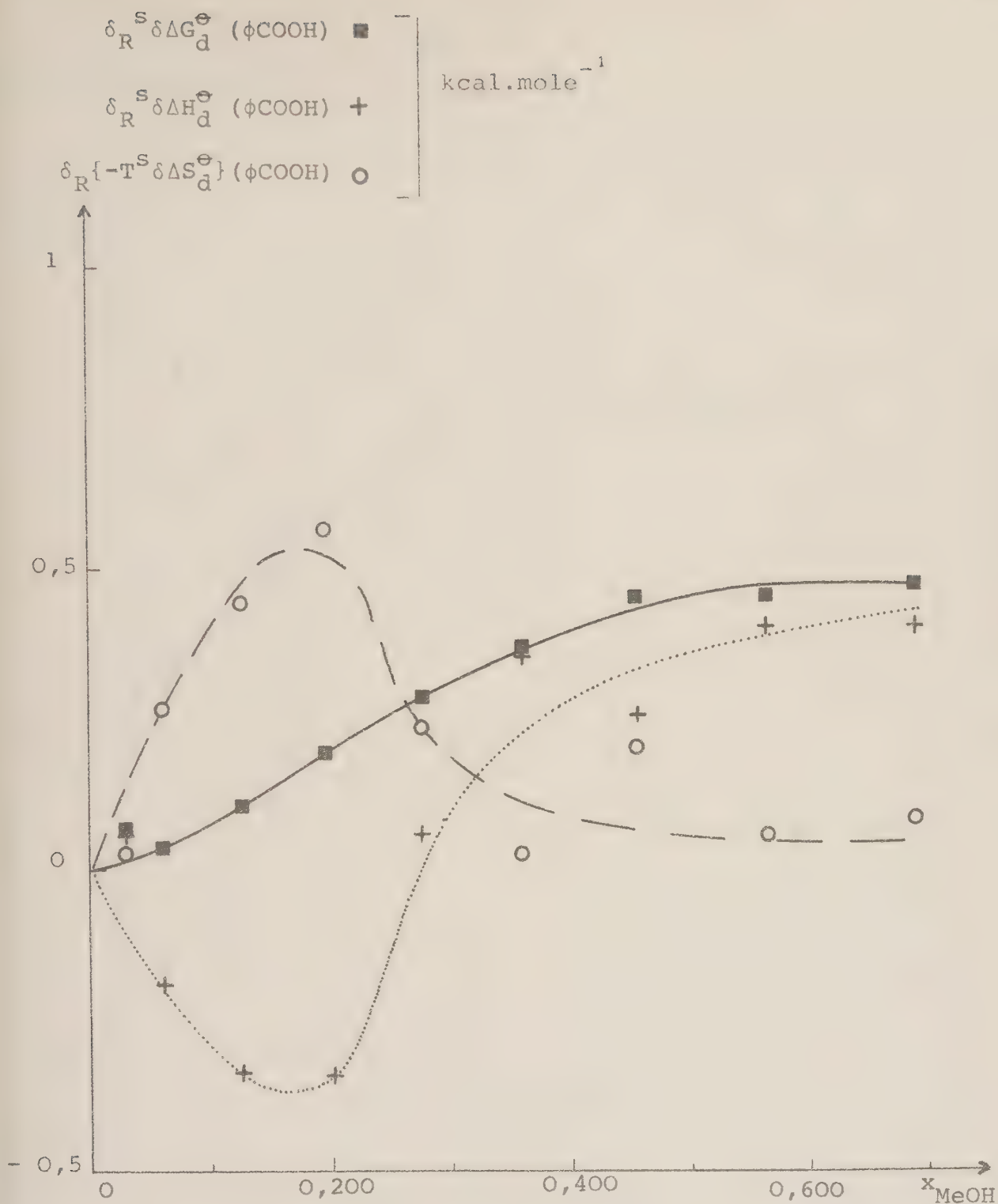


FIGURE 27 : Contributions enthalpique et entropique à la différence entre les variations des enthalpies libres de dissociation des acides acétique et benzoïque en milieu eau-méthanol

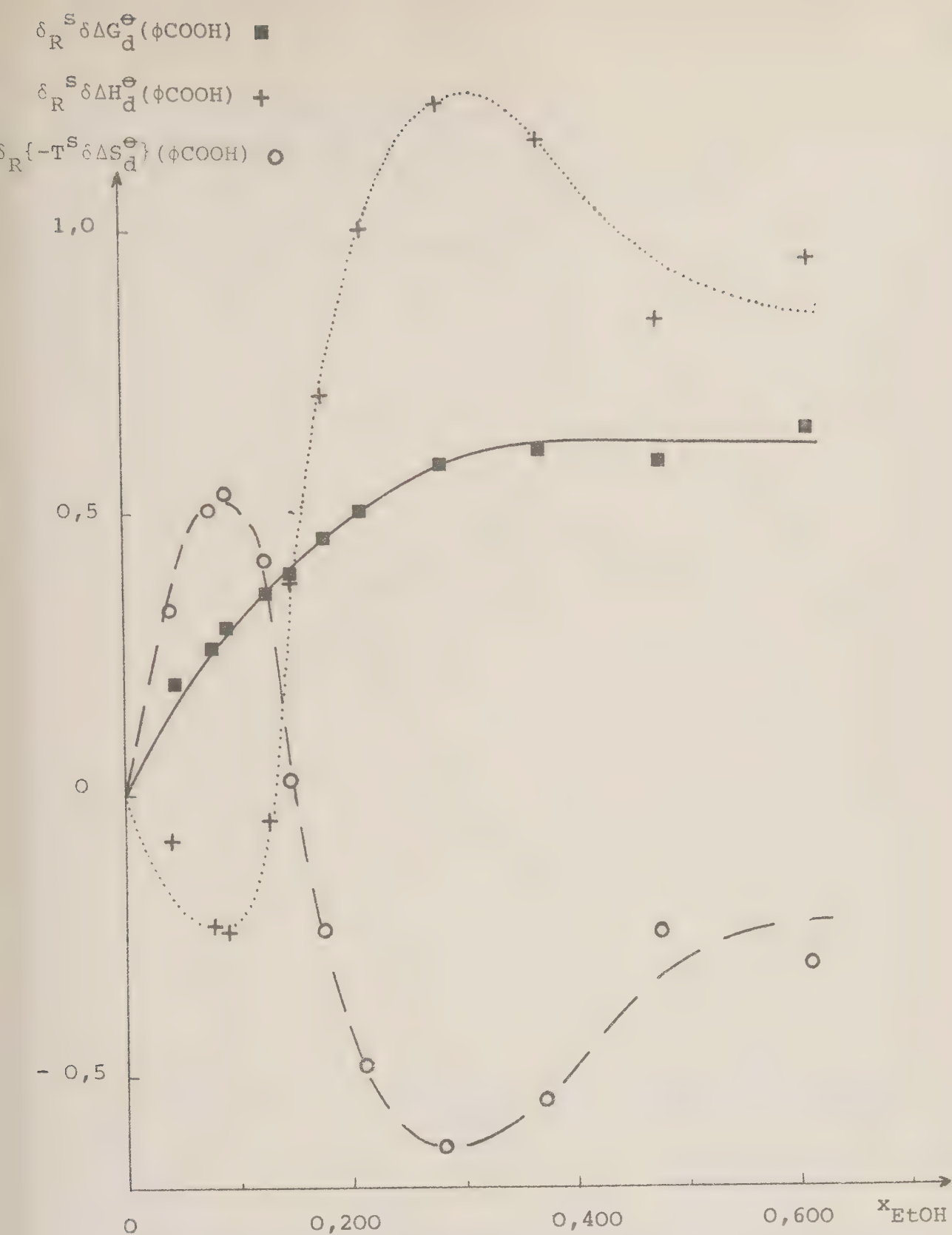


FIGURE 28 : Contributions enthalpique et entropique à la différence entre les variations des enthalpies libres de dissociation des acides acétique et benzoïque en milieu eau-éthanol

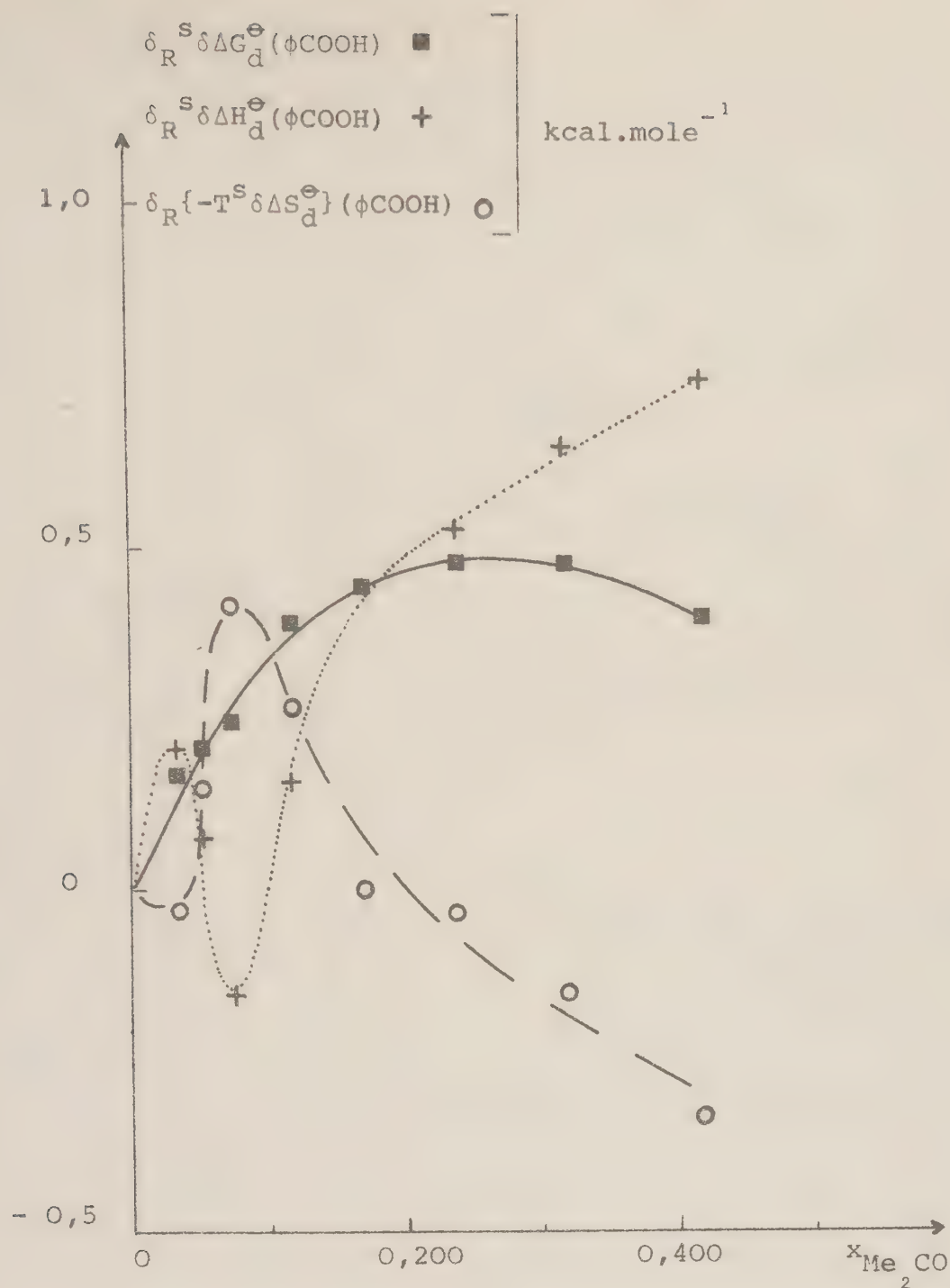


FIGURE 29 : Contributions enthalpique et entropique à la différence entre les variations des enthalpies libres de dissociation des acides acétique et benzoïque en milieu eau-acétone

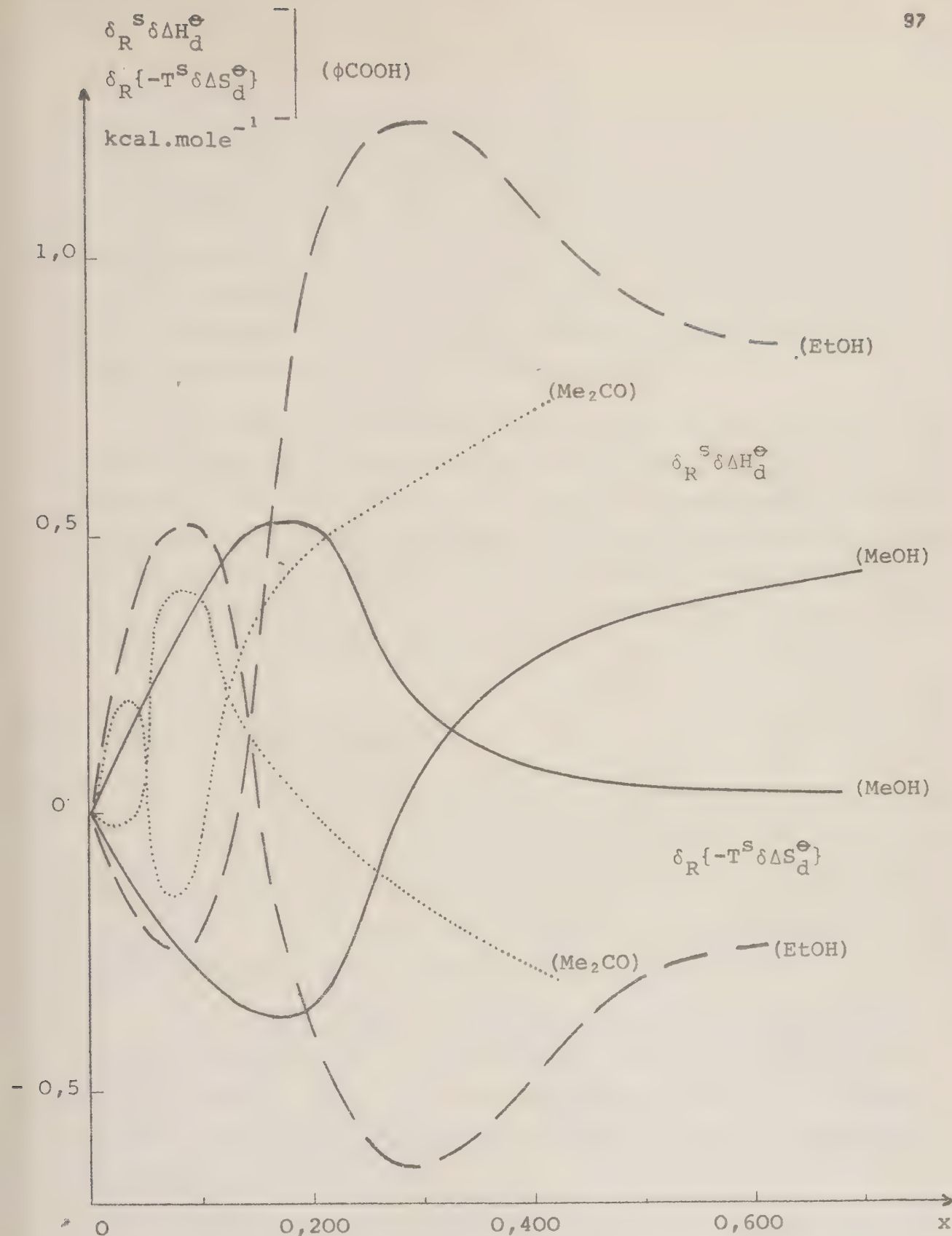


FIGURE 30 : Contributions enthalpique et entropique à la
 différence entre les variations des enthalpies libres de
 dissociation des acides acétique et benzoïque dans les
 solvants mixtes considérés

Dans les milieux eau-éthanol et eau-acétone, les extremums correspondent à $x = 0,08$ environ. En milieu eau-méthanol, ils se situent vers $x = 0,18$. Dans ces cas, l'effet entropique est maximum sur la différence entre l'enthalpie libre de dissociation de l'acide benzoïque et celle de l'acide acétique. Quand x augmente, cet effet diminue. Pour $x > 0,15$ dans le cas des solvants eau-éthanol et eau-acétone et $x > 0,30$ pour les solvants eau-méthanol, la différence d'acidité entre l'acide acétique et l'acide benzoïque est due à un effet enthalpique.

Nous remarquons également, figure 29 ou 30, pour les mélanges eau-acétone, l'existence d'une zone, très riche en eau ($0 < x_{Me_2CO} < 0,05$), où prédomine l'effet enthalpique. Si nous relient les observations précédentes à la structure du solvant (le maximum des courbes correspondant au maximum de stabilisation de la structure tridimensionnelle de l'eau par hydratation hydrophobe), il semblerait que l'addition d'acétone dans l'eau perturbe d'abord sa structure, puis la stabilise.

CINETIQUE DES REACTIONS ACIDE-BASE .-

Il est habituel de considérer les réactions entre un acide minéral fort et une base minérale forte comme étant instantanées. C'est le cas dans la majorité des solvants. Mais nous avons constaté que la neutralisation de l'acide perchlorique par la soude en milieu eau-acétone contenant 80 % en poids d'acétone était suffisamment lente pour rendre impossible la détermination de ΔH_n par la méthode calorimétrique que nous utilisons.

Par exemple, à 25°C, il faut attendre une dizaine de minutes pour que la neutralisation d'une solution $5.10^{-3} M$ d' $HClO_4$ par un léger excès de $NaOH$, soit complète. Nous avons noté un phénomène analogue, mais beaucoup moins net, dans les milieux contenant 70 et 80 % en poids de méthanol ou d'éthanol, ou 70 % d'acétone.

Nous pensons que l'étude de cette cinétique, vraisemblablement due à la forte solvation des particules, serait intéressante et nous prévoyons de la faire.

CONCLUSION

1990	0	1991	0	1992	0	1993	0	1994	0	1995	0	1996	0	1997	0	1998	0	1999	0	2000	0	2001	0	2002	0	2003	0	2004	0	2005	0	2006	0	2007	0	2008	0	2009	0	2010	0	2011	0	2012	0	2013	0	2014	0	2015	0	2016	0	2017	0	2018	0	2019	0	2020	0	2021	0	2022	0	2023	0	2024	0	2025	0	2026	0	2027	0	2028	0	2029	0	2030	0	2031	0	2032	0	2033	0	2034	0	2035	0	2036	0	2037	0	2038	0	2039	0	2040	0	2041	0	2042	0	2043	0	2044	0	2045	0	2046	0	2047	0	2048	0	2049	0	2050	0	2051	0	2052	0	2053	0	2054	0	2055	0	2056	0	2057	0	2058	0	2059	0	2060	0	2061	0	2062	0	2063	0	2064	0	2065	0	2066	0	2067	0	2068	0	2069	0	2070	0	2071	0	2072	0	2073	0	2074	0	2075	0	2076	0	2077	0	2078	0	2079	0	2080	0	2081	0	2082	0	2083	0	2084	0	2085	0	2086	0	2087	0	2088	0	2089	0	2090	0	2091	0	2092	0	2093	0	2094	0	2095	0	2096	0	2097	0	2098	0	2099	0	2100	0	2101	0	2102	0	2103	0	2104	0	2105	0	2106	0	2107	0	2108	0	2109	0	2110	0	2111	0	2112	0	2113	0	2114	0	2115	0	2116	0	2117	0	2118	0	2119	0	2120	0	2121	0	2122	0	2123	0	2124	0	2125	0	2126	0	2127	0	2128	0	2129	0	2130	0	2131	0	2132	0	2133	0	2134	0	2135	0	2136	0	2137	0	2138	0	2139	0	2140	0	2141	0	2142	0	2143	0	2144	0	2145	0	2146	0	2147	0	2148	0	2149	0	2150	0	2151	0	2152	0	2153	0	2154	0	2155	0	2156	0	2157	0	2158	0	2159	0	2160	0	2161	0	2162	0	2163	0	2164	0	2165	0	2166	0	2167	0	2168	0	2169	0	2170	0	2171	0	2172	0	2173	0	2174	0	2175	0	2176	0	2177	0	2178	0	2179	0	2180	0	2181	0	2182	0	2183	0	2184	0	2185	0	2186	0	2187	0	2188	0	2189	0	2190	0	2191	0	2192	0	2193	0	2194	0	2195	0	2196	0	2197	0	2198	0	2199	0	2200	0	2201	0	2202	0	2203	0	2204	0	2205	0	2206	0	2207	0	2208	0	2209	0	2210	0	2211	0	2212	0	2213	0	2214	0	2215	0	2216	0	2217	0	2218	0	2219	0	2220	0	2221	0	2222	0	2223	0	2224	0	2225	0	2226	0	2227	0	2228	0	2229	0	2230</
------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	------	---	--------

Nous avons entrepris cette étude pour montrer que les grandeurs enthalpie et entropie permettent d'expliquer, mieux que ne le fait la grandeur enthalpie libre, les phénomènes qui accompagnent la dissociation des acides.

Pour déterminer les enthalpies de dissociation des acides nous avons dû résoudre certains problèmes techniques et mettre au point un dispositif calorimétrique. La méthode décrite semble convenir à l'étude des effets thermiques des réactions en solution.

Les résultats obtenus pour les enthalpies de dissociation de l'eau montrent que, dans l'absolu, les valeurs déterminées par une méthode calorimétrique peuvent être discutables. Par contre, nous avons montré que celles déduites par différence entre deux grandeurs expérimentales sont acceptables. Il est souhaitable que le chercheur qui désire proposer des valeurs d'enthalpies de dissociation d'acides détermine dans les mêmes conditions expérimentales et avec le même dispositif calorimétrique, l'enthalpie de dissociation de l'eau.

L'étude des enthalpies de dissociation en milieu hydroorganique montre que, dans les domaines riches en eau, leurs variations en fonction de la fraction molaire du constituant organique du solvant, ne sont pas monotones comme celles des enthalpies libres. Il est intéressant de noter la similitude des variations des grandeurs enthalpie et entropie et des

grandeurs telles que volume molaire, viscosité, vitesse du son, etc ... reliées à la structure du solvant.

Pour préciser la relation entre la structure du solvant et les grandeurs de transfert, nous pensons étudier l'influence d'un autre type de solvant : par exemple, les mélanges eau-diméthylsulfoxyde pour lesquels l'enthalpie libre d'excès est due à un effet enthalpique. L'étude en fonction de la température des grandeurs de transfert dans les solvants que nous avons utilisés, pourra nous donner des renseignements analogues.

Les résultats que nous avons obtenus nous ont permis d'attribuer à un effet enthalpique ou à un effet entropique, les variations de l'enthalpie libre de dissociation observées lors du transfert de l'eau à un milieu mixte. Ils servent de base à l'analyse des interactions particules-solvant. Pour progresser dans cette direction, il semble indispensable de séparer les enthalpies ou entropies de transfert des ions de celles des molécules. Nous espérons que l'étude des solubilités des acides en fonction de la température et celle des enthalpies de dissolution, nous donneront des renseignements précieux.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - L.AVEDIKIAN
Bull. Soc. chim., 1966, 8, 2570
- 2 - L.AVEDIKIAN
Bull. Soc. chim., 1967, 1, 254
- 3 - L.AVEDIKIAN et N.DOLLET
Bull. Soc. chim., 1967, 12, 4551
- 4 - J.M.BELL et C.F.COWELL
J. amer. chem. Soc., 1913, 35, 49
- 5 - P.DUTOIT et E.GROBET
J. Chim. phys., 1922, 19, 324
- 6 - P.MONDAIN-MONVAL et R.PARIS
C.R. Acad. Sci., 1934, 198, 1154
- 7 - P.MONDAIN-MONVAL et R.PARIS
C.R. Acad. Sci., 1938, 207, 338
- 8 - P.MONDAIN-MONVAL et R.PARIS
Bull. Soc. chim., 1938, 5, 1641
- 9 - R.PARIS
C.R. Acad. Sci., 1934, 199, 863
- 10 - R.PARIS et J.ROBERT
C.R. Acad. Sci., 1946, 223, 1135
- 11 - R.PARIS et P.TARDY
C.R. Acad. Sci., 1946, 223, 1001
- 12 - R.PARIS et J.VIAL
Chim. anal., 1952, 34, 3
- 13 - H.W.LINDE, L.B.ROGERS et D.N.HUME
Anal. Chem., 1953, 25, 404
- 14 - J.JORDAN et T.G.ALLEMAN
Anal. Chem., 1957, 29, 9
- 15 - J.JORDAN
Record. Chem. Progr., 1958, 19, 193
- 16 - S.T.ZENCHELSKY
Anal. Chem., 1960, 32, 289 R
- 17 - M.HARMELIN
Chim. anal., 1962, 44, 153

- 18 - I.WADSO
Science Tools, 1966, 13, 33
- 19 - R.C.WILHOIT
J. chem. Educ., 1967, 44, (7) A 571 ; (8) A 620
(9) A 685 ; (10) A 853
- 20 - E.A.BOUCHER
J. chem. Educ., 1967, 44, A 936
- 21 - J.L. RONDEAU
Thèse Docteur Ingénieur, Lyon, 1967
- 22 - J.JORDAN
Communication personnelle
- 23 - S.R.GUNN
J. phys. Chem., 1965, 69, 2902
- 24 - R.L.GRAHAM et L.G.HEPLER
J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 4846
- 25 - J.D.HALE, R.M.IZATT et J.J.CHRISTENSEN
J. phys. Chem., 1963, 67, 2605
- 26 - Z.L.ERNST, R.J.IRVING et J.MENASHI
Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 56
- 27 - B.C.TYSON, W.H.Mc CURDY et C.E.BRICKER
Anal. Chem., 1961, 33, 1640
- 28 - C.JAMCON et J.C.MERLIN
Bull. Soc. chim., 1967, 7, 2594
- 29 - J.P.MOREL
Thèse Doctorat es Sciences Physiques, Clermont-Ferrand, 1969
- 30 - K.S.PITZER
J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 2365
- 31 - R.E.POWELL et W.H.LATIMER
J. chem. Phys., 1951, 19, 1139
- 32 - L.G.HEPLER
J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 3089
- 33 - R.F.BROWN
J. org. Chem., 1962, 27, 3015
- 34 - T.W.RICHARDS et A.W.ROWE
J. amer. chem. Soc., 1922, 44, 684

- 35 - T.W.RICHARDS et L.P.HALL
J. amer. chem. Soc., 1929, 51, 731
- 36 - L.J.GILLESPIE; R.H.LAMBERT; J.A.GIBSON
J. amer. chem. Soc., 1930, 52, 3806
- 37 - F.D.ROSSINI
Bur. Standards J.Research, 1931, 6, 847
- 38 - R.H.LAMBERT et L.J.GILLESPIE
J. amer. chem. Soc., 1931, 53, 2632
- 39 - H.S.HARNED et W.J.HAMER
J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 4496

H.S.HARNED et G.E.MANNWEILER
J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 1873

H.S.HARNED
J. Franklin Inst., 1938, 225, 623
- 40 - G.KEGELES
J. amer. chem. Soc., 1940, 62, 3230
- 41 - H.S.HARNED et B.B.OWEN
Chem. Rev., 1939, 25, 31
- 42 - D.H.EVERETT et W.F.K.WYNNE-JONES
Trans. Faraday Soc., 1939, 35, 1380
- 43 - H.S.HARNED et R.A.ROBINSON
Trans. Faraday Soc., 1940, 36, 973
- 44 - P.BENDER et W.J.BIERMAN
J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 322
- 45 - W.J.BIERMAN et P.BENDER
J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 4289
- 46 - T.DAVIES; S.S.SINGER et L.A.K.STAVELEY
J. chem. Soc., 1954, 2304
- 47 - H.M.PAPEE; W.J.CANADY et K.J.LAIDLER
Canad. J. Chem., 1956, 34, 1677
- 48 - T.ACKERMANN
Z. Electrochem., 1958, 62, 411
- 49 - L.SACCONI; P.PAOLETTI et M.CIAMPOLINI
Ric. Sci., 1959, 29, 2412

- 50 - C.E.VANDERZEE et J.A.SWANSON
J. phys. Chem., 1963, 67, 2608
- 51 - V.P.VASIL'EV et G.A.LOBANOV
Russ. J. phys. Chem. 1967, 41, 434
- 52 - G.L.BERTRAND; F.J.MILLERO; C.H.WU et L.G.HEPLER
J. phys. Chem., 1966, 70, 699
- 53 - J.F.COETZEE et C.D.RITCHIE
"Solute Solvent Interactions" Ed. Marcel Dekker, New York, 1969
- 54 - R.ARNAUD
Diplôme d'Etudes Supérieures. Clermont-Ferrand, 1960
- 55 - F.FRANKS et D.J.G.IVES
Quart. Rev., 1966, 20, 1
- 56 - C.T.MORTIMER et K.J.LAIDLER
Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1731
- 57 - T.W.ZAWIDZKI; H.M.PAPEE; W.J.CANADY et K.J.LAIDLER
Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1738
- 58 - T.W.ZAWIDZKI; H.M.PAPEE et K.J.LAIDLER
Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1743
- 59 - H.M.PAPEE; W.J.CANADY; T.W.ZAWIDZKI et K.J.LAIDLER
Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1734
- 60 - D.T.Y.CHEH et K.J.LAIDLER
Trans. Faraday Soc., 1962, 58, 480
- 61 - L.P.FERNANDEZ et L.G.HEPLER
J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 1783
- 62 - W.F.O'HARA; T.HU et L.G.HEPLER
J. phys. Chem., 1963, 67, 1930
- 63 - H.C.KO; W.F.O'HARA; T.HU et L.G.HEPLER
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 1003
- 64 - J.JORDAN et W.H.DUMBAUGH
Bull. Chem. Thermodyn., 1959, 2, 10
- 65 - R.M.IZATT; J.H.RYTTING; L.D.HANSEN et J.J.CHRISTENSEN
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 2641
- 66 - J.J.CHRISTENSEN; J.H.RYTTING et R.M.IZATT
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 5105

- 67 - J.J.CHRISTENSEN; R.M.IZATT et L.D.HANSEN
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 213
- 68 - J.J.CHRISTENSEN; J.H.RYTTHING; R.M.IZATT
J. phys. Chem., 1967, 71, 2700
- 69 - J.J.CHRISTENSEN; D.P.WRATHALL; R.M.IZATT et D.O.TOLMAN
J. phys. Chem., 1967, 71, 3001
- 70 - J.J.CHRISTENSEN; J.L.OSCARSON et R.M.IZATT
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 5949
- 71 - P.GOURSOT et I.WADSO
Acta.chem. scand., 1966, 20, 1314
- 72 - G.OJELUND et I.WADSO
Acta. chem. scand., 1967, 21, 1408
- 73 - V.P.VASIL'EV et L.A.KOCHERGINA
Zh. fiz. Khim., 1966, 40, 3024
- 74 - V.P.VASIL'EV et L.A.KOCHERGINA
Zh. fiz. Khim., 1967, 41, 2777
- 75 - V.P.VASIL'EV et L.A.KOCHERGINA
Zh. fiz. Khim., 1967, 41, 681
- 76 - V.P.VASIL'EV et L.A.KOCHERGINA
Zh. fiz. Khim., 1967, 41, 2133
- 77 - F.T.CRIMMINS; C.DYMEK; M.FLOOD et W.F.O'HARA
J. phys. Chem., 1966, 70, 931
- 78 - J.W.LARSON; G.L.BERTRAND et L.G.HEPLER
J. Chem. Eng. Data, 1966, 11, 595
- 79 - W.F.O'HARA; H.C.KO; M.N.ACKERMANN et L.G.HEPER
J. phys. Chem., 1967, 71, 3107
- 80 - H.S.HARNED et R.W.EHLERS
J. amer. chem. Soc., 1933, 55, 652
- 81 - D.J.G.IVES et J.G.PRYOR
J. chem. Soc., 1955, 2104
- 82 - D.H.EVERETT; D.A.LANDSMAN et B.R.W.PRUSENT
Proc. Roy. Soc., 1952, A 215, 403
- 83 - C.MOREAU
Thèse Doctorat 3ème cycle, Clermont-Ferrand, 1969

- 84 - H.S.HARNED et B.B.OWEN
"The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions"
Ed. Reinhold, New York, 1950
- 85 - W.J.CANADY; H.M.PAPEE et K.J.LAIDLER
Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 502
- 86 - V.P.SMOLYAKOV et M.P.PRIMANCHUK
Russ. J. phys. Chem., 1966, 40, 463
- 87 - D.D.WRIGHT
J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 314
- 88 - T.L.COTTRELL; G.W.DRAKE; D.L.LEVI; K.J.TULLY; J.H.WOLFENDEN
J. chem. Soc., 1948, 1016
- 89 - R.W.TAFT Jr
"Steric effects in organic chemistry"
Ed. John Wiley and Sons, New York, 1956
- 90 - G.KORTUM; W.VOGEL et K.ANDRUSSOW
"Dissociation constants of organic acids in aqueous solution"
Ed. Butterworths Scientific Publications, London, 1961
- 91 - J.M.STURTEVANT
J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 88
- 92 - E.J.KING
J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 155
- 93 - B.B.OWEN
J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 24
- 94 - M.MAY et W.A.FELSING
J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 406
- 95 - L.F.NIMS et P.K.SMITH
J. biol. Chem., 1933, 101, 401
- 96 - E.J.KING
J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 1006
- 97 - P.K.SMITH; A.C.TAYLOR et E.R.B.SMITH
J. biol. Chem., 1937, 122, 109
- 98 - E.J.COHN et J.T.EDSALL
"Proteins, amino acids, peptides"
Ed. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1943

Valeurs calculées par R.A.ROBINSON et E.R.B.SMITH à partir des résultats de la référence 97

- 99 - J.M.STURTEVANT
J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 762
- 100 - E.J.KING
J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 1089
- 101 - A.PATTERSON et W.A.FELSING
J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 1480
- 102 - H.S.HARNED et N.D.EMBREE
J. amer. chem. Soc., 1935, 57, 1669
- 103 - H.N.PARTON et J.ROGERS
Trans. Faraday Soc., 1942, 38, 238
- 104 - M.PAABO; R.A.ROBINSON et R.G.BATES
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 415
- 105 - R.L.MOORE et W.A.FELSING
J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 2420
- 106 - W.A.FELSING et M.MAY
J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 2904
- 107 - M.GOFFREDI et T.SHEDLOVSKY
J. phys. Chem., 1967, 71, 4436
- 108 - A.L.BACARELLA; E.GRUNWALD; H.P.MARSHALL et E.L.PURBEE
J. org. Chem., 1955, 20, 747
- 109 - T.SHEDLOVSKY et R.L.KAY
J. phys. Chem., 1956, 60, 151
- 110 - E.GRUNWALD et B.J.BERKOWITZ
J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 4939
- 111 - I.D.TABAGUA
Russ. J. phys. Chem., 1963, 37, 828
- 112 - W.J.GELSEMA; C.L. de LIGNY et G.F.VISSERMAN
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1965, 84, 1129
- 113 - J.P.MOREL
Bull. Soc. chim., 1966, 2112
- 114 - J.AURIACOMBE et J.P.MOREL
C.R. Acad. Sci., 1968, 267, 377
- 115 - H.S.FRANK et W.Y.WEN
Disc. Faraday Soc. 1957, 24, 133
- 116 - A.K.COVENTON et P.JONES
Hydrogen-bonded solvent systems - Ed.Taylor et Francis, Londres, 1968

PRINCIPAUX OUVRAGES CONSULTES ET NON CITES EN REFERENCE

- G.CHARLOT et B.TREMILLON
Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus
Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1963

- B.E.CONWAY et R.G.BARRADAS
Chemical physics of ionic solutions
Ed. John Wiley and Sons, New York, 1966

- F.FRANKS
Physico-chemical processes in mixed aqueous solvents
Ed. Heinemann Educational Books, Londres, 1967

- R.W.GURNEY
Ionic Processes in Solution
Ed. Mc Graw-Hill, New York, 1953

- E.J.KING
Acid-Base Equilibria
Ed. Pergamon Press, Oxford, 1965

- I.M.KLOTZ
Chemical Thermodynamics
Ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1957

- J.E.LEFFLER et E.GRUNWALD
Rates and Equilibria of Organic Reactions
Ed. John Wiley and Sons, New York, 1963

- C.T.MORTIMER
Reaction heats and bond strengths
Ed. Pergamon Press, Oxford, 1962

- G.H.NANCOLLAS
Interactions in electrolyte solutions
Ed. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966

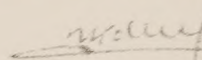
- P.A.H.WYATT
Energy and Entropy in Chemistry
Ed. Mac Millan, Londres, 1967

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

(Décret n° 67-750 du 29 Août 1967)

Clermont-Ferrand, le 3 Décembre 1969.

P/ le Doyen,
L'Assesseur,




R. KOHLMULLER

IMPRIMERIE FACULTE DES SCIENCES
CLERMONT-FERRAND

Dépot Légal
2ème Trimestre 1970

